

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 7 月 31 日 (31.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/062329 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C09D 11/00, B41M 5/00, B41J 2/01 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP03/00603 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小川 学
(22) 国際出願日: 2003 年 1 月 23 日 (23.01.2003) (OGAWA, Manabu) [JP/JP]; 〒418-8666 静岡県 富士宮
(25) 国際出願の言語: 日本語 市 大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
(26) 国際公開の言語: 日本語 Shizuoka (JP). 田口 敏樹 (TAGUCHI, Toshiki) [JP/JP];
(30) 優先権データ: 〒418-8666 静岡県 富士宮市 大中里 2 0 0 番地 富
特願2002-15663 2002 年 1 月 24 日 (24.01.2002) JP 士写真フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 小澤 孝
特願2002-15664 2002 年 1 月 24 日 (24.01.2002) JP (OZAWA, Takashi) [JP/JP]; 〒418-8666 静岡県 富士宮
特願2002-17433 2002 年 1 月 25 日 (25.01.2002) JP 市 大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
特願2002-32842 2002 年 2 月 8 日 (08.02.2002) JP Shizuoka (JP).
特願2002-34387 2002 年 2 月 12 日 (12.02.2002) JP
特願2002-35278 2002 年 2 月 13 日 (13.02.2002) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士写
真フイルム株式会社 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) (74) 代理人: 小栗 昌平, 外 (OGURI, Shohei et al.); 〒107-
[JP/JP]; 〒250-0123 神奈川県 南足柄市中沼 2 1 0 番 6028 東京都 港区 赤坂一丁目 1 2 番 3 2 号 アーク森
地 Kanagawa (JP). ビル 2 8 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
(81) 指定国 (国内): CN, JP, US.
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

[続葉有]

(54) Title: INK FOR INK-JET RECORDING, INK PRODUCING METHOD, AND INK-JET RECORDING METHOD

(54) 発明の名称: インクジェット記録用インク、インクの製造方法およびインクジェット記録方法

(57) Abstract: An ink for ink-jet recording in which a phthalocyanine dye is dissolved and/or dispersed in an aqueous medium. The ink is characterized in that the phthalocyanine dye is an aqueous dye having an oxidation potential nobler than 1.0, and the conductivity of the ink is in the range from 0.01 to 10 S/m. An ink producing method the production process of which comprises the step of applying sound vibration and/or a filtering/defoaming step using a filter having an effective size of 1 μ m or less, and an ink-jet recording method using the ink. Thus, an ink for ink-jet recording having a high ejection stability, excellent in hue of the formed image and preservability (weather resistance and water resistance), and enabling a high-quality image formation, and an ink-jet recording method are provided.

(57) 要約:

フタロシアニン染料が水性媒体中に溶解および/または分散しているインクジェット記録用インクであって、

該フタロシアニン染料がその酸化電位が 1.0 より貴である水溶性染料であり、かつ該インクの伝導度が 0.01 S/m 以上 10 S/m 以下であることを特徴とするインクジェット記録用インク。該インクジェット記録用インクの製造工程において、音波振動を加える工程および/または有効径が 1 μ m 以下のフィルターを用いての濾過、脱泡工程を含む製造方法およびこれらのインクを用いたインクジェット記録方法。

係る構成により、吐出安定性が高く、得られた画像の色相および保存性 (耐候性、耐水性) に優れ、かつ高画質の画像を与えるインクジェット記録用インクおよびインクジェット記録方法を提供することができる。

WO 03/062329 A1



添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

インクジェット記録用インク、インクの製造方法およびインクジェット記録方法

技術分野

この発明は、記録画像の品質が高く、吐出安定性に優れ、しかも得られた画像の保存性に優れたインクジェット記録用インク、該インクの製造方法および該インクを用いたインクジェット記録方法に関する。

背景技術

近年、コンピュータの普及に伴いインクジェットプリンターがオフィスだけでなく家庭で紙、フィルム、布等に印字するために広く利用されている。

インクジェット記録方法には、ピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。これらのインクジェット記録用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体（溶融型）インクが用いられる。これらのインクのうち、製造・取り扱い性・臭気・安全性等の点から水性インクが主流となっている。

これらのインクジェット記録用インクに用いられる色素に対しては、溶剤に対する溶解性が高いこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、空気、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、さらには、安価に入手できることが要求されている。

しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たす色素を捜し求めることは、極めて難しい。特に、良好なシアン色相を有し、耐候堅牢性に優れた色素が強く望まれている。

既にインクジェット用として様々な染料や顔料が提案され、実際に使用されている。しかし、未だに全ての要求を満足する色素は、発見されていないのが現状である。カラーインデックス（C.I.）番号が付与されているような、従来から良く知られている染料や顔料では、インクジェット記録用インクに要求される色相と堅牢性とを両立させることは難しい。堅牢性を向上させる染料として特開昭55-161856号公報に記載の芳香族アミンと5員複素環アミンから誘導されるアゾ染料が提案されている。しかし、これらの染料はイエローおよびシアンの領域に好ましくない色相を有しているために、色再現性を悪化させる問題を有していた。特開昭61-36362号および特開平2-212566号の各公報には、色相と光堅牢性の両立を目的としたインクジェット記録用インクが開示されている。しかし、各公報で用いている色素は、水溶性インクとして用いる場合には、水への溶解性が不十分である。また各公報に記載の色素をインクジェット用水溶性インクとして用いると、湿熱堅牢性にも問題が生じる。これらの問題を解決する手段として、特表平11-504958号に記載の化合物およびインクが提案されている。また、さらに色相や光堅牢性を改良するためにピラゾリルアニリンアゾを用いたインクジェット記録用インクについて（特願2000-80733号）について記載されている。しかしながらこれらのインクジェット記録用インクでは、色再現性、出力画像の堅牢性のいずれも不十分であった。

さらに、写真画質用のインクジェット専用光沢紙に記録し、室内に貼っておいた場合の画像の保存性が著しく悪い場合があることが判明した。本発明者はこの現象を、オゾン等

、何らかの空気中の酸化性ガスによるものと推定している。また、ガラス製の額に入れる等の処置により空気の流れを遮断すると起こらなくなる。

この現象は、写真画質用のインクジェット専用光沢紙において特に顕著であり、写真画質が重要な特徴のひとつとなっている現在のインクジェット記録方式にとって大きな問題であった。

従って本発明が解決しようとする目的は、取り扱い性・臭気・安全性等の観点から水性インクにおいて、吐出安定性が高く、しかも得られる画像の色相が良好で、耐光性、耐水性にも優れ、細線の滲みなど画質についての欠点が無く、過酷な条件下での画像保存性を良好なインクジェット記録用インクを提供することである。さらに長期間、あるいは過酷な条件下に経時したインクでも吐出安定性が高いインクセットを提供することである。

発明の開示

この発明のインクジェット記録用インクの特徴は下記の特定のフタロシアニン染料を水性媒体中に溶解または分散しているインクジェット記録用インクが下記の特性を少なくとも1つ有することである。好ましくは下記の特性(1)~(4)のすべてを満足するインクである。

- (1)該インクの25℃における粘度が1~50 mPa・sec、好ましくは1~20 mPa・secである。
- (2)該インクの伝導度が0.01 S/m以上10 S/m以下である。
- (3)該インクの25℃における静的表面張力が25~50 mN/mである。
- (4)該インクの、25℃に対する10℃の粘度の変化率が250%以下、かつ表面張力の変化率が130%以下である。

この発明のインクジェット記録用インクの製造方法の特徴はインクジェット記録用インクの製造方法において、少なくとも音波振動を加える工程を有すること、及び/またはインクジェット記録用インクの製造方法において、インクジェット記録用インクを調液の後、有効径が1 μm以下のフィルターを用いて濾過し、脱泡の後使用すること、である。

この発明の上記の目的は下記の良い手段により解決された。

1. フタロシアニン染料が水性媒体中に溶解または分散してなるインクジェット記録用インクであって、

該フタロシアニン染料がその酸化電位が1.0より貴である水溶性染料であり、かつ該インクの伝導度が0.01 S/m以上10 S/m以下であることを特徴とするインクジェット記録用インク。

2. 該インクの25℃における粘度が1~20 mPa・secであることを特徴とする上記第1項記載のインクジェット記録用インク。
3. 該インクの25℃における静的表面張力が25~50 mN/mであることを特徴とする上記第1項または第2項記載のインクジェット記録用インク。
4. 該インクの、25℃に対する10℃の粘度の変化率が250%以下、かつ表面張力の変化率が130%以下であることを特徴とする上記第2項または第3項記載のインクジェット記録用インク。
5. 該インクの25℃におけるpHが4以上12以下であることを特徴とする上記第1項~第4項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。
6. 該インク(シアン)単色を用いて、ステータスAフィルターにおけるシアン反射濃度が0.9~1.1となるように印字した単色部位において、5 ppmのオゾン環境に24時間保存した際の色素残存率(褪色後の濃度/初期濃度×100)が60%(好ましくは

80%)以上あることを特徴とする上記第1項～第5項のいずれかに記載の記載のインクジェット記録用インク。

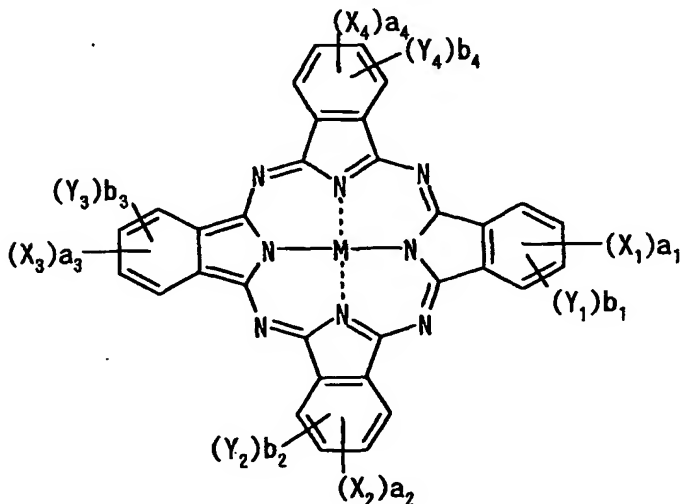
7. 該インクの、6.の条件でオゾン褪色させた後、水中に流出するCuイオン量は全染料の20%以下であることを特徴とする上記第1項～第6項のいずれかに記載の記載のインクジェット記録用インク。

8. 該フタロシアニン染料が該フタロシアニンのベンゼン環のβ位に電子吸引性基を有する水溶性染料であることを特徴とする上記第1項～第7項のいずれかに記載の記載のインクジェット記録用インク。

9. 該フタロシアニン染料が無置換のフタロシアニンのスルホン化を経由しない方法で製造された水溶性フタロシアニン染料であることを特徴とする上記第1項～第8項のいずれかに記載の記載のインクジェット記録用インク。

10. 該フタロシアニン染料が下記一般式(I)で表されることを特徴とする上記第1項～第9項記載のインクジェット記録用インク。

一般式(I)



上記一般式(I)中;

X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 は、それぞれ独立に、 $-SO-Z$ 、 $-SO_2-Z$ 、 $-SO_2NR_1R_2$ 、スルホ基、 $-CONR_1R_2$ 、または $-CO_2R_1$ を表す。

上記Zは、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換の複素環基を表す。上記 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換の複素環基を表す。なお、Zが複数個存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 は、それぞれ独立に、一価の置換基を表す。

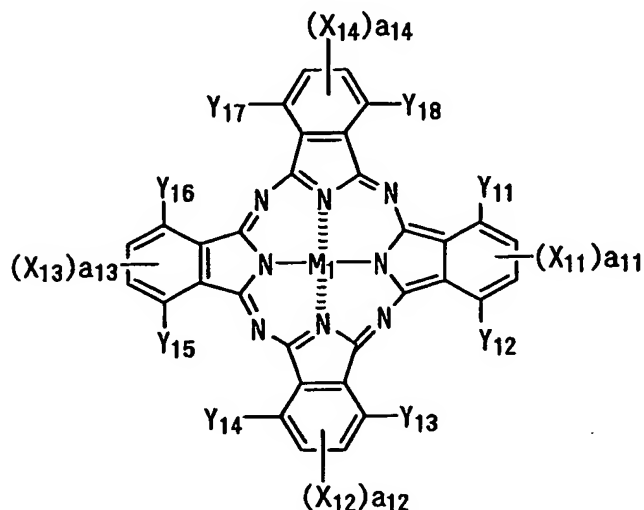
なお、 $X_1 \sim X_4$ および $Y_1 \sim Y_4$ のいずれかが複数個存在するとき、それらは、同一でも異なってもよい。

$a_1 \sim a_4$ および $b_1 \sim b_4$ は、それぞれ $X_1 \sim X_4$ および $Y_1 \sim Y_4$ の置換基数を表し、 $a_1 \sim a_4$ は、それぞれ独立に、0～4の整数であり、全てが同時に0になることはなく、 $b_1 \sim b_4$ は、それぞれ独立に、0～4の整数である。

Mは、水素原子、金属原子またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物である。

11. 一般式 (I) で表される染料が、下記一般式 (II) で表される染料であることを特徴とする上記第10項に記載のインクジェット記録用インク。

一般式 (II)



上記一般式 (II) 中；

$X_{11} \sim X_{14}$ 、 $Y_{11} \sim Y_{18}$ 、 M_1 は、それぞれ一般式 (I) の中の $X_1 \sim X_4$ 、 $Y_1 \sim Y_4$ 、M と同義である。

$a_{11} \sim a_{14}$ は、それぞれ独立に、1または2の整数である。

12. 上記第1～11項に記載のインクジェット記録用インクを用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

13. 支持体上に白色無機顔料粒子を含有する受像層を有する受像材料にインク滴を記録信号に応じて吐出させ、受像材料上に画像を記録するインクジェット記録方法であって、

該インク滴が、上記第1～11項に記載のインクジェット記録用インクからなることを特徴とするインクジェット記録方法。

14. 上記第1～11項に記載のインクジェット記録用インクの製造方法において、少なくとも音波振動を加える工程を有することを特徴とするインクジェット記録用インクの製造方法。

15. 上記第1～11項に記載のインクジェット記録用インクの製造方法において、インクジェット記録用インクを調液の後、有効径が1 μm 以下のフィルターを用いて濾過し、脱泡の後使用することを特徴とする上記第14項に記載のインクジェット記録用インクの製造方法。

図面の簡単な説明

図1は 実施例5のインクセット101のライトシアンインク及びシアンインクについての粘度の温度依存性を示す図である。

図2は 実施例5のインクセット101のライトシアンインク及びシアンインクについ

ての表面張力の温度依存性を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

本件出願人はインクジェット記録用インクについて鋭意、検討を行ない、その結果染料に関して要求される特性としては 1) 色相が良好で色相変化（ソルバト）がない、2) 耐性（光、オゾン、 NO_x 、溶剤、油、水）に優れている、3) 安全である（エームズ、発ガン性がない、皮膚刺激がない、易分解性）、4) 低コストである、5) 高 ϵ である、6) 高溶解性である、7) メディアに対し強固着性を有することである。

次にインク物性、コンクインク物性に要求されるのは 1) 温度、経時に係わらず均一である、2) 汚れにくい、3) メディアへの浸透が良い、4) 打滴サイズが均一である、5) 紙を選ばない、6) 調液しやすい、7) 吐出ミスが無く、泡が立ちにくい、泡が消えやすい、8) 安定吐出ができる。

画像に関して要求されるのは 1) 滲み、変色、ピーディングがなく綺麗である、2) 耐傷性を有している、3) 光沢が高く、均一である、4) 画像保存性が良く、褪色バランスに優れている、5) 乾きが速い、6) 高速でプリントされる、7) 褪色率に画像濃度依存性がないことである。

インクジェット記録用インクとして要求される物性は耐光性、オゾン耐性がともに優れ、色相・表面状態の変化が小さい（ブロンズが生じにくく、染料が析出しにくい）ことである。耐光性（OD1.0）についてはエプソン PM 写真用受像紙上での $X_e = 1.1 \text{ W/m}$ （間欠条件）で TAC フィルターありの耐光性が 3 日間で残色率 90% 以上あることが好ましい。また 14 日間で色素残存率 85% 以上あることが好ましい。オゾン耐性についてはオゾン 5 ppm 以下の条件でオゾン耐性（OD1.0）が 1 日間で色素残存率 60% 以上あることが好ましい。オゾン耐性が 1 日間で色素残存率 70% 以上あることがさらに好ましく、色素残存率 80% 以上あることが特に好ましい。また 5 日間で色素残存率 25% 以上あることが好ましく、色素残存率 40% 以上あることがさらに好ましく、色素残存率 50% 以上あることが特に好ましい。染料の塗布量を変えたサンプルを GTC で作成、染料中に含まれる Cu 元素量を蛍光 X 線で測定する。

フタロシアニン染料の分解によって Cu イオンはフタル酸塩として存在する。実際のプリントに存在する Cu イオン換算量は 10 mg/m^2 以下にすることが好ましい。プリントから流出する Cu 量は Cu イオン換算量が 20 mg/m^2 以下の一面シアンベタの画像を形成させ、この画像をオゾン褪色させた後、水中に流出するイオン量を分析した。なお褪色以前は全ての Cu 化合物は受像材料にトラップされている。水中に流出するイオン量は全染料の 20% 以下にすることが好ましい。

上記のような物性を有するフタロシアニン染料は 1) 酸化電位を上げる。2) 会合性を上げる。3) 会合促進基を導入する。 π - π スタッキング時の水素結合を強くする。4) α 位へ置換機を入れない。即ちスタッキングしやすくすること等によって達成されることが本発明により見出された。

本発明のインクジェット記録用インクにおいて使用する染料の特徴は従来のインクジェットインクに用いていたフタロシアニン染料が無置換のフタロシアニンのスルホン化から誘導されたものであるため、置換基の数と位置を特定できない混合物であるのに対して、置換基の数と位置を特定できるフタロシアニン染料を用いることである。構造上の特徴の第一は無置換のフタロシアニンのスルホン化を経由しない水溶性フタロシアニン染料であることである。構造上の特徴の第二はフタロシアニンのベンゼン環の β 位に電子吸引性基

を有することであり、特に好ましくは全てのベンゼン環の β 位に電子吸引性基を有することである。具体的にはスルホニル基が置換したもの（特願2001-47013、特願2001-190214）、スルファモイル基全般が置換したもの（特願2001-24352、特願2001-189982）、ヘテロ環スルファモイル基が置換したもの（特願2001-96610、特願2001-190216）、ヘテロ環スルホニル基が置換したもの（特願2001-76689、特願2001-190215）、特定スルファモイル基が置換したもの（特願2001-57063）、カルボニル基が置換したもの（特願2002-012869）、溶解性、インク安定性向上、ブロンズ対策のため特定置換基を有するものが好ましく、具体的には不斉炭素を有する（特願2002-012868）、Li塩にしたもの（特願2002-012864）、が有用である。

本発明のインクジェット記録用インクに使用する染料の物性上の特徴の第一は高い酸化電位を有することである。酸化電位は1.00Vより貴であることが好ましく、1.1Vより貴であることが更に好ましく、1.2Vより貴であることが最も好ましい。物性上の特徴の第二は強い会合性を有することである。具体的には油溶性染料の会合を規定したもの（特願2001-64413）、水溶性染料の会合を規定したもの（特願2001-117350）が挙げられる。

会合性基の数と性能（インクの吸光度）との関係は会合性基の導入で希薄溶液中でも吸光度の低下や λ_{\max} の短波化が起きやすくなる。また会合性基の数と性能（エプソンPM920受像紙における反射OD）との関係は会合性基の数が増えるほど、同じイオン強度での反射ODが低下する。即ち受像紙上で会合が進むと思われる。会合性基の数と性能（オゾン耐性・耐光性）との関係は会合性基の数が増えるほど、オゾン耐性が良化する。会合性基の数が多い染料は耐光性も良化する傾向がある。オゾン耐性を付与するためには前記の置換基X（ $X_1 \sim X_4$ 等を表す）を付与することが必要である。反射ODと堅牢性の間はトレードオフの関係にあるので、会合を弱めずに耐光性を上げることが必要である。

本発明の好ましいインクの態様としては

- 1) エプソンPM写真用受像紙上での X_e 1.1W/m（間欠条件）でTACフィルターありの耐光性が3日間で残色率90%以上あるシアンインク。
- 2) 該インク（シアン）単色を用いて、ステータスAフィルターにおけるシアン反射濃度が0.9～1.1となるように印字した単色部位において、5ppmのオゾン環境に24時間保存した際の色素残存率（褪色後の濃度/初期濃度 $\times 100$ ）が60%（好ましくは80%）以上あるシアンインク。
- 3) 2の条件でオゾン褪色させた後、水中に流出するCuイオン量は全染料の20%以下であるシアンインク。
- 4) 特定受像紙に対するインク染み込み量が受像層の上部30%以上まで浸透可能なシアンインク。

本発明のインクジェット記録用インクに含有される染料は、フタロシアニン染料であり、その酸化電位が1.0より貴である水溶性染料が好ましく、さらにオゾンガスに対する堅牢性が上記の条件を満足するものがより好ましく、その中でも上記一般式（I）で表されるフタロシアニン染料であることがさらに好ましい。

フタロシアニン染料は堅牢な染料として知られていたが、インクジェット用記録色素として使用した場合、オゾンガスに対する堅牢性に劣ることが知られている。

本発明では、求電子剤であるオゾンとの反応性を下げるために、フタロシアニン骨格に電子求引性基を導入して酸化電位を1.0V（vs SCE）よりも貴とすることが望ましい。酸化電位は貴であるほど好ましく、酸化電位が1.1V（vs SCE）よりも貴であるものが

より好ましく、1.2 V (vs SCE) より貴であるものが最も好ましい。

酸化電位の値 (E_{ox}) は当業者が容易に測定することができる。この方法に関しては、例えば P. Delahay 著 “New Instrumental Methods in Electrochemistry” (1954 年 Interscience Publishers 社刊)、A. J. Bard 他著 “Electrochemical Methods” (1980 年 John Wiley & Sons 社刊)、藤嶋昭他著 “電気化学測定法” (1984 年 技報堂出版社刊) などに記載されている。

具体的には、酸化電位は、過塩素酸ナトリウムや過塩素酸テトラプロピルアンモニウムなどの支持電解質を含むジメチルホルムアミドやアセトニトリルなどの溶媒中に、被験試料を $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6}$ モル/リットルの濃度に溶解して、サイクリックボルタンメトリーや直流ポーラログラフィーを用いて SCE (飽和カロメル電極) に対する値として測定する。この値は、液間電位差や試料溶液の液抵抗などの影響で、数 10 ミルボルト程度偏位することがあるが、標準試料 (例えばヒドロキノン) を入れて電位の再現性を保証することができる。

なお、電位を一義的に規定するために、本発明では、 0.1 mol dm^{-3} の過塩素酸テトラプロピルアンモニウムを支持電解質として含むジメチルホルムアミド中 (染料の濃度は $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$) で直流ポーラログラフィーにより測定した値 (vs SCE) を染料の酸化電位とする。

E_{ox} (酸化電位) の値は試料から電極への電子の移りやすさを表わし、その値が大きい (酸化電位が貴である) ほど試料から電極への電子の移りにくい、言い換えれば、酸化されにくいことを表す。化合物の構造との関連では、電子求引性基を導入することにより酸化電位はより貴となり、電子供与性基を導入することにより酸化電位はより卑となる。本発明では、求電子剤であるオゾンとの反応性を下げるために、フタロシアニン骨格に電子求引性基を導入して酸化電位をより貴とすることが望ましい。従って、置換基の電子求引性や電子供与性の尺度であるハメットの置換基定数 σ_p 値を用いれば、スルフィニル基、スルホニル基、スルファモイル基のように σ_p 値が大きい置換基を導入することにより酸化電位をより貴とすることができると言える。

このような電位調節をする理由からも、上記一般式 (I) で表されるフタロシアニン染料を用いることは好ましい。

前記の酸化電位を有するフタロシアニン染料は耐光性、オゾン耐性がともに優れたシアン染料であることは前記の耐光性、オゾン耐性の条件を満足することから、明らかである。

以下、本発明で用いられるフタロシアニン染料 (好ましくは一般式 (I) で表されるフタロシアニン染料) について詳細に説明する。

一般式 (I) において、 X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 は、それぞれ独立に、 $-\text{SO}-\text{Z}$ 、 $-\text{SO}_2-\text{Z}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2$ 、スルホ基、 $-\text{CONR}_1\text{R}_2$ 、または $-\text{CO}_2\text{R}_1$ を表す。これらの置換基の中でも、 $-\text{SO}-\text{Z}$ 、 $-\text{SO}_2-\text{Z}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2$ および $-\text{CONR}_1\text{R}_2$ が好ましく、特に $-\text{SO}_2-\text{Z}$ および $-\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2$ が好ましく、 $-\text{SO}_2-\text{Z}$ が最も好ましい。ここで、その置換基数を表す $a_1 \sim a_4$ のいずれかが 2 以上の数を表す場合、 $X_1 \sim X_4$ の内、複数存在するものは同一でも異なっても良く、それぞれ独立に上記のいずれかの基を表す。また、 X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 は、それぞれ全く同じ置換基であってもよく、あるいは例えば X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 が全て $-\text{SO}_2-\text{Z}$ であり、かつ各 Z は異なるものを含む場合のように、同じ種類の置換基であるが部分的に互いに異なる置換基であってもよく、あるいは互いに異なる置換基を、例えば $-\text{SO}_2-\text{Z}$ と $-\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2$ を含んでいてもよい。

上記 Z は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシク

ロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基を表す。好ましくは、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基であり、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換複素環基が最も好ましい。

上記R 1、R 2は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換の複素環基を表す。なかでも、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、および置換もしくは無置換の複素環基が好ましく、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、および置換複素環基がさらに好ましい。但し、R 1、R 2がいずれも水素原子であることは好ましくない。

R 1、R 2およびZが表す置換もしくは無置換のアルキル基としては、炭素原子数が1～30のアルキル基が好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、分岐のアルキル基が好ましく、特に不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が特に好ましい。置換基の例としては、後述のZ、R 1、R 2、Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が染料の会合性を高め堅牢性を向上させるので特に好ましい。この他、ハロゲン原子やイオン性親水性基を有していても良い。なお、アルキル基の炭素原子数は置換基の炭素原子を含まず、他の基についても同様である。

R 1、R 2およびZが表す置換もしくは無置換のシクロアルキル基としては、炭素原子数が5～30のシクロアルキル基が好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が特に好ましい。置換基の例としては、後述のZ、R 1、R 2、Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。なかでも、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、およびスルホンアミド基が染料の会合性を高め堅牢性を向上させるので特に好ましい。この他、ハロゲン原子やイオン性親水性基を有していても良い。

R 1、R 2およびZが表す置換もしくは無置換のアルケニル基としては、炭素原子数が2～30のアルケニル基が好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、分岐のアルケニル基が好ましく、特に不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が特に好ましい。置換基の例としては、後述のZ、R 1、R 2、Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。なかでも、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が染料の会合性を高め堅牢性を向上させるので特に好ましい。この他、ハロゲン原子やイオン性親水性基を有していてもよい。

R 1、R 2およびZが表す置換もしくは無置換のアラルキル基としては、炭素原子数が7～30のアラルキル基が好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、分岐のアラルキル基が好ましく、特に不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が特に好ましい。置換基の例としては、後述のZ、R 1、R 2、Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。なかでも、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が染料の会合性を高め堅牢性を向上させるので特に好ましい。この他、ハロゲン原子やイオン性親水性基を有していてもよい。

R 1、R 2およびZが表す置換もしくは無置換のアリール基としては、炭素原子数が6～30のアリール基が好ましい。置換基の例としては、後述のZ、R 1、R 2、Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。なかでも、染料の酸化電位を貴とし堅牢性を向上させるので電子吸引性基が特に好ましい。電子吸引性基

としては、ハメットの置換基定数 σ_p 値が正のものが挙げられる。なかでも、ハロゲン原子、複素環基、シアノ基、カルボキシル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、イミド基、アシル基、スルホ基、4級アンモニウム基が好ましく、シアノ基、カルボキシル基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、イミド基、アシル基、スルホ基、4級アンモニウム基が更に好ましい。

R 1、R 2およびZが表す複素環基としては、5員または6員環のものが好ましく、それらは更に縮環していてもよい。また、芳香族複素環であっても非芳香族複素環であっても良い。以下にR 1、R 2およびZで表される複素環基を、置換位置を省略して複素環の形で例示するが、置換位置は限定されるものではなく、例えばピリジンであれば、2位、3位、4位で置換することが可能である。ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、シンノリン、フタラジン、キノキサリン、ピロール、インドール、フラン、ベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾール、イソオキサゾール、ベンズイソオキサゾール、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、イミダゾリジン、チアゾリンなどが挙げられる。なかでも、芳香族複素環基が好ましく、その好ましい例を先と同様に例示すると、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾールが挙げられる。それらは置換基を有していても良く、置換基の例としては、後述のZ、R 1、R 2、Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。好ましい置換基は前記アリール基の置換基と、更に好ましい置換基は、前記アリール基の更に好ましい置換基とそれぞれ同じである。

Y₁、Y₂、Y₃およびY₄は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、複素環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、複素環チオ基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシル基、またはスルホ基を挙げる事ができ、各々はさらに置換基を有していてもよい。

なかでも、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、およびスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基およびスルホ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

Z、R 1、R 2、Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が更に置換基を有することが可能な基であるときは、以下に挙げる置換基を更に有してもよい。

炭素数1～12の直鎖または分岐鎖アルキル基、炭素数7～18の直鎖または分岐鎖アラルキル基、炭素数2～12の直鎖または分岐鎖アルケニル基、炭素数2～12の直鎖または分岐鎖アルキニル基、炭素数3～12の直鎖または分岐鎖シクロアルキル基、炭素数3～12の直鎖または分岐鎖シクロアルケニル基（以上の各基は分岐鎖を有するものが染料の溶解性およびインクの安定性を向上させる理由から好ましく、不斉炭素を有するものが特に好ましい。以上の各基の具体例：例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、sec-ブチル、tert-ブチル

、2-エチルヘキシル、2-メチルスルホニルエチル、3-フェノキシプロピル、トリフルオロメチル、シクロペンチル)、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子)、アリール基(例えば、フェニル、4-tert-ブチルフェニル、2, 4-ジ-tert-アミルフェニル)、複素環基(例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル)、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシ基、アミノ基、アルキルオキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-メタンスルホニルエトキシ)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-tert-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3-tert-ブチルオキシカルバモイルフェノキシ、3-メトキシカルバモイル)、アシルアミノ基(例えば、アセトアミド、ベンズアミド、4-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブタンアミド)、アルキルアミノ基(例えば、メチルアミノ、ブチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルブチルアミノ)、アニリノ基(例えば、フェニルアミノ、2-クロロアニリノ、ウレイド基(例えば、フェニルウレイド、メチルウレイド、N, N-ジブチルウレイド)、スルファモイルアミノ基(例えば、N, N-ジプロピルスルファモイルアミノ)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、オクチルチオ、2-フェノキシエチルチオ)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-tert-オクチルフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ)、アルキルオキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド)、カルバモイル基(例えば、N-エチルカルバモイル、N, N-ジブチルカルバモイル)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル、N, N-ジプロピルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル)、アルキルオキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル)、複素環オキシ基(例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、アゾ基(例えば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾ)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ)、カルバモイルオキシ基(例えば、N-メチルカルバモイルオキシ、N-フェニルカルバモイルオキシ)、シリルオキシ基(例えば、トリメチルシリルオキシ、ジブチルメチルシリルオキシ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ)、イミド基(例えば、N-スクシンイミド、N-フタルイミド)、複素環チオ基(例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2, 4-ジ-フェノキシ-1, 3, 5-トリアゾール-6-チオ、2-ピリジルチオ)、スルフィニル基(例えば、3-フェノキシプロピルスルフィニル)、ホスホニル基(例えば、フェノキシホスホニル、オクチルオキシホスホニル、フェニルホスホニル)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル)、アシル基(例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル、ベンゾイル)、イオン性親水性基(例えば、カルボキシル基、スルホ基、ホスホ基および4級アンモニウム基)が挙げられる。

前記一般式(I)で表されるフタロシアニン染料が水溶性である場合には、イオン性親水性基を有することが好ましい。イオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホ基および4級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基、ホスホ基、およびスルホ基が好ましく、特にカルボキシル基、スルホ基が好ましい。カルボキシル基、ホスホ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン(例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン)および有機カチオン(例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム)が含まれる。対イオンのなかでも、アルカ

リ金属塩が好ましく、特にリチウム塩は染料の溶解性を高めインク安定性を向上させるため特に好ましい。

イオン性親水性基の数としては、フタロシアニン系染料1分子中少なくとも2個有することが好ましく、スルホ基および／またはカルボキシル基を少なくとも2個有することが特に好ましい。

$a_1 \sim a_4$ および $b_1 \sim b_4$ は、それぞれ $X_1 \sim X_4$ および $Y_1 \sim Y_4$ の置換基数を表す。 $a_1 \sim a_4$ は、それぞれ独立に、0～4の整数を表すが、全てが同時に0になることはない。 $b_1 \sim b_4$ は、それぞれ独立に、0～4の整数を表す。なお、 $a_1 \sim a_4$ および $b_1 \sim b_4$ のいずれかが2以上の整数であるときは、 $X_1 \sim X_4$ および $Y_1 \sim Y_4$ のいずれかは複数個存在することになり、それらは同一でも異なってもよい。

a_1 と b_1 は、 $a_1 + b_1 = 4$ の関係を満たす。特に好ましいのは、 a_1 が1または2を表し、 b_1 が3または2を表す組み合わせであり、そのなかでも、 a_1 が1を表し、 b_1 が3を表す組み合わせが最も好ましい。

a_1 と b_1 、 a_1 と b_1 、 a_1 と b_1 の各組み合わせにおいても、 a_1 と b_1 の組み合わせと同様の関係であり、好ましい組み合わせも同様である。

Mは、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表す。

Mとして好ましいものは、水素原子の他に、金属元素として、Li、Na、K、Mg、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi等が挙げられる。酸化物としては、VO、GeO等が好ましく挙げられる。また、水酸化物としては、 $Si(OH)_2$ 、 $Cr(OH)_2$ 、 $Sn(OH)_2$ 等が好ましく挙げられる。さらに、ハロゲン化物としては、 $AlCl_3$ 、 $SiCl_4$ 、 VCl_3 、 VCl_4 、 $VOCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $GaCl_3$ 、 $ZrCl_4$ 等が挙げられる。なかでも、Cu、Ni、Zn、Al等が好ましく、Cuが最も好ましい。

また、L（2価の連結基）を介してPc（フタロシアニン環）が2量体（例えば、 $Pc-M-L-M-Pc$ ）または3量体を形成してもよく、その時のMはそれぞれ同一であっても異なるものであってもよい。

Lで表される2価の連結基は、オキシ基-O-、チオ基-S-、カルボニル基-CO-、スルホニル基-SO₂-、イミノ基-NH-、メチレン基-CH₂-、およびこれらを組み合わせで形成される基が好ましい。

前記一般式（I）で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

前記一般式（I）で表されるフタロシアニン染料のなかでも、前記一般式（II）で表される構造のフタロシアニン染料が更に好ましい。以下に本発明の一般式（II）で表されるフタロシアニン染料について詳しく述べる。

前記一般式（II）において、 $X_{11} \sim X_{14}$ 、 $Y_{11} \sim Y_{18}$ は一般式（I）の中の $X_1 \sim X_4$ 、 $Y_1 \sim Y_4$ とそれぞれ同義であり、好ましい例も同じである。また、 M_1 は一般式（I）中のMと同義であり、好ましい例も同様である。

一般式（II）中、 $a_{11} \sim a_{14}$ は、それぞれ独立に、1または2の整数であり、好ましくは $4 \leq a_{11} + a_{12} + a_{13} + a_{14} \leq 6$ を満たし、特に好ましくは $a_{11} = a_{12} = a_{13} = a_{14} = 1$ のときである。

X_{11} 、 X_{12} 、 X_{13} および X_{14} は、それぞれ全く同じ置換基であってもよく、あるいは例え

ば X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 が全て $-SO_2-Z$ であり、かつ各 Z は異なるものを含む場合のように、同じ種類の置換基であるが部分的に互いに異なる置換基であってもよく、あるいは互いに異なる置換基を、例えば $-SO_2-Z$ と $-SO_2NR_1R_2$ を含んでいてもよい。

一般式(II)で表されるフタロシアニン染料のなかでも、特に好ましい置換基の組み合わせは、以下の通りである。

$X_{11} \sim X_{14}$ としては、それぞれ独立に、 $-SO-Z$ 、 $-SO_2-Z$ 、 $-SO_2NR_1R_2$ または $-CONR_1R_2$ が好ましく、特に $-SO_2-Z$ または $-SO_2NR_1R_2$ が好ましく、 $-SO_2-Z$ が最も好ましい。

Z は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基が好ましく、そのなかでも、置換アルキル基、置換アリール基、置換複素環基が最も好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、置換基中に不斉炭素を有する場合(ラセミ体での使用)が好ましい。また、会合性を高め堅牢性を向上させるという理由から、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が置換基中に有する場合が好ましい。

R_1 、 R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基が好ましく、そのなかでも、水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換複素環基がより好ましい。ただし R_1 、 R_2 が共に水素原子であることは好ましくない。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、置換基中に不斉炭素を有する場合(ラセミ体での使用)が好ましい。また、会合性を高め堅牢性を向上させるという理由から、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が置換基中に有する場合が好ましい。

$Y_{11} \sim Y_{18}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、およびスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、またはスルホ基であることが好ましく、水素原子であることが最も好ましい。

$a_{11} \sim a_{14}$ は、それぞれ独立に、1または2であることが好ましく、全てが1であることが特に好ましい。

M_1 は、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表し、特にCu、Ni、Zn、Alが好ましく、なかでも特にCuが最も好ましい。

前記一般式(II)で表されるフタロシアニン染料が水溶性である場合には、イオン性親水性基を有することが好ましい。イオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基および4級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基、ホスホノ基、およびスルホ基が好ましく、特にカルボキシル基、スルホ基が好ましい。カルボキシル基、ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン(例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン)および有機カチオン(例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム)が含まれる。対イオンのなかでも、アルカリ金属塩が好ましく、特にリチウム塩は染料の溶解性を高めインク安定性を向上させるため特に好ましい。

イオン性親水性基の数としては、フタロシアニン系染料1分子中に少なくとも2個有することが好ましく、スルホ基および/またはカルボキシル基を少なくとも2個有することが特に好ましい。

前記一般式(II)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換

基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

本発明のフタロシアニン染料の化学構造としては、スルフィニル基、スルホニル基、スルファモイル基のような電子吸引性基を、フタロシアニンの4つの各ベンゼン環に少なくとも一つずつ、フタロシアニン骨格全体の置換基の σp 値の合計で1.6以上となるように導入することが好ましい。

ハメットの置換基定数 σp 値について若干説明する。ハメット則は、ベンゼン誘導体の反応または平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年L. P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数には σp 値と σm 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean編、「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、1979年(Mc Graw-Hill)や「化学の領域」増刊、122号、96～103頁、1979年(南光堂)に詳しい。

前記一般式(I)で表されるフタロシアニン誘導体は、その合成法によって不可避免的に置換基 X_n ($n=1\sim4$) および Y_m ($m=1\sim4$) の導入位置および導入個数が異なる類縁体混合物である場合が一般的であり、従って一般式はこれら類縁体混合物を統計的に平均化して表している場合が多い。本発明では、これらの類縁体混合物を以下に示す三種類に分類すると、特定の混合物が特に好ましいことを見出したものである。すなわち前記一般式(I)および

(II)で表されるフタロシアニン系染料類縁体混合物を置換位置に基づいて以下の三種類に分類して定義する。式(II)中における Y_{11} 、 Y_{12} 、 Y_{13} 、 Y_{14} 、 Y_{15} 、 Y_{16} 、 Y_{17} 、 Y_{18} を各々1、4、5、8、9、12、13、16位とする。

(1) β -位置換型：2およびまたは3位、6およびまたは7位、10およびまたは11位、14およびまたは15位に特定の置換基を有するフタロシアニン染料。

(2) α -位置換型：1およびまたは4位、5およびまたは8位、9およびまたは12位、13およびまたは16位に特定の置換基を有するフタロシアニン染料

(3) α 、 β -位混合置換型：1～16位に規則性なく、特定の置換基を有するフタロシアニン染料

本明細書中において、構造が異なる(特に、置換位置が異なる)フタロシアニン染料の誘導体を説明する場合、上記 β -位置換型、 α -位置換型、 α 、 β -位混合置換型を使用する。

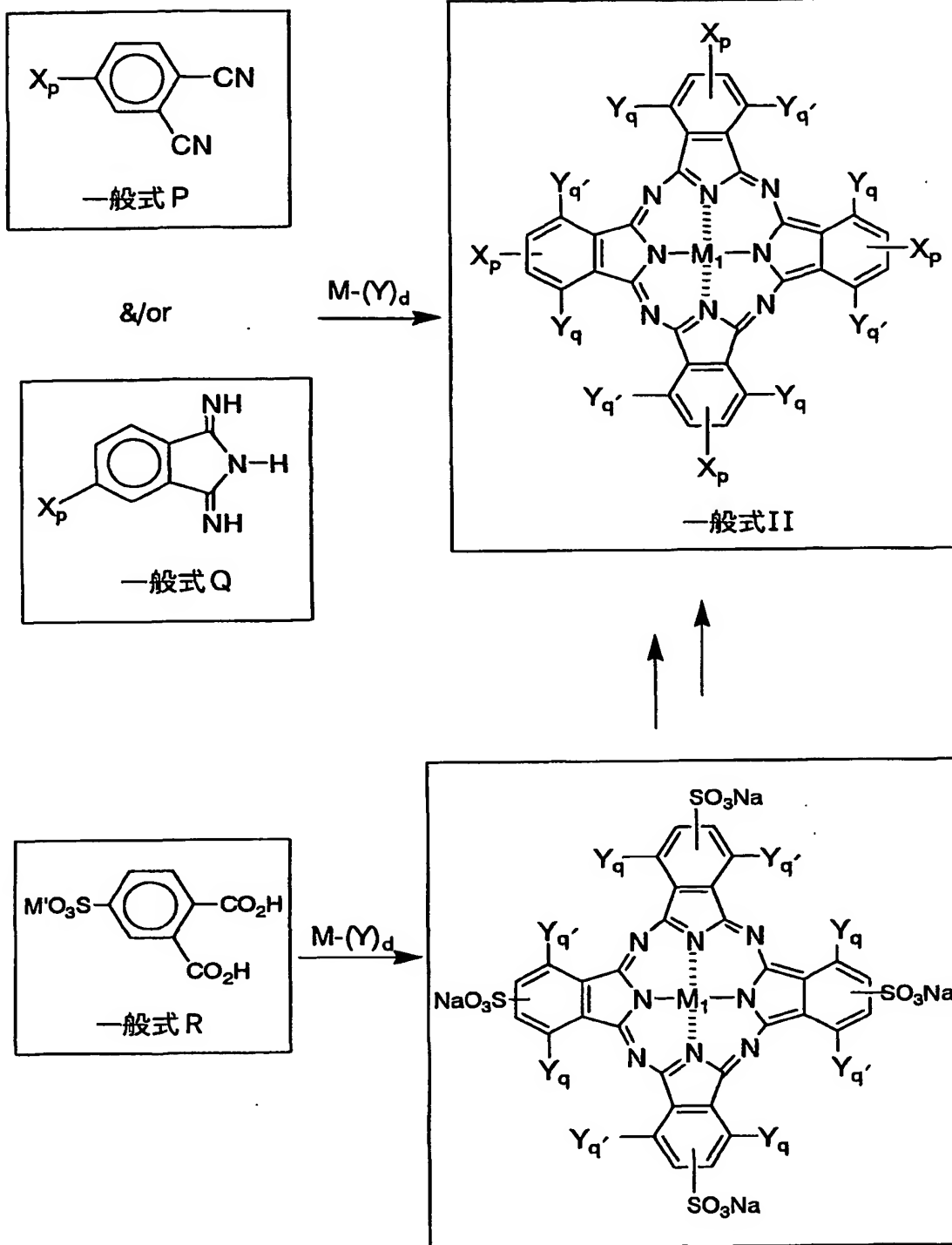
本発明に用いられるフタロシアニン誘導体は、例えば白井—小林共著、(株)アイピーシー発行「フタロシアニン—化学と機能—」(P. 1～62)、C. C. Leznoff—A. B. P. Lever共著、VCH発行「Phthalocyanines—Properties and Applications」(P. 1～54)等に記載、引用もしくはこれらに類似の方法を組み合わせることで合成することができる。

本発明の一般式(I)で表されるフタロシアニン化合物は、国際公開00/17275号、同00/08103号、同00/08101号、同98/41853号、特開平10-36471号などに記載されているように、例えば無置換のフタロシアニン化合物のスルホン化、スルホニルクロライド化、アミド化反応を経て合成することができる。この場合、スルホン化がフタロシアニン核のどの位置でも起こり得る上にスルホン化される個数も制御が困難である。従って、このような反応条件でスルホ基を導入した場合には、生成物に導入されたスルホ基の位置と個数は特定できず、必ず置換基の個数や置換位置の異なる混合物を与える。従ってそれを原料として本発明の化合物を合成する時には、複素環置換スルファモイル基の個数や置換位置は特定できないので、本発明の化合物としては置換基の個数や置換位置の異なる化合物が何

種類が含まれる α , β -位混合置換型混合物として得られる。

前述したように、例えばスルファモイル基のような電子求引性基を数多くフタロシアニン核に導入すると酸化電位がより貴となり、オゾン耐性が高まる。上記の合成法に従うと、電子求引性基が導入されている個数が少ない、即ち酸化電位がより卑であるフタロシアニン染料が混入してくることが避けられない。従って、オゾン耐性を向上させるためには、酸化電位がより卑である化合物の生成を抑えるような合成法を用いることがより好ましい。

本発明の一般式 (II) で表されるフタロシアニン化合物は、例えば下記式で表されるフタロニトリル誘導体 (化合物 P) および／またはジイミノイソインドリン誘導体 (化合物 Q) を一般式 (III) で表される金属誘導体と反応させるか、或いは下記式で表される 4-スルホフタロニトリル誘導体 (化合物 R) と一般式 (III) で表される金属誘導体を反応させて得られるテトラスルホフタロシアニン化合物から誘導することができる。



上記各式中、 X_p は上記一般式 (II) における X_{11} 、 X_{12} 、 X_{13} または X_{14} に相当する。
 また、 Y_q 、 $Y_{q'}$ は、それぞれ上記一般式 (II) における Y_{11} 、 Y_{12} 、 Y_{13} 、 Y_{14} 、 Y_{15} 、 Y_{16} 、 Y_{17} または Y_{18} に相当する。化合物Rにおいて、 M' はカチオンを表す。

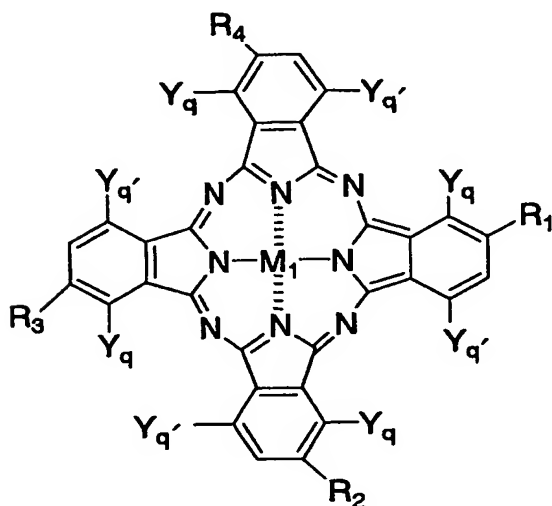
M' が表わすカチオンとしては、Li、Na、Kなどのアルカリ金属イオン、またはトリエチルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオンなどの有機カチオンなどが挙げられる。

一般式 (III) : $M-(Y)_d$

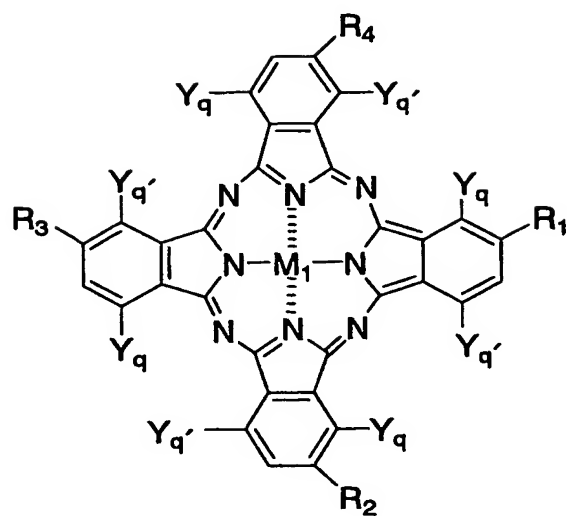
一般式 (III) 中、Mは前記一般式 (I) および (II) のMと同義であり、Yはハロゲン原子、酢酸陰イオン、アセチルアセトネート、酸素などの1価または2価の配位子を示し、dは1～4の整数である。

即ち、上記の合成法に従えば、望みの置換基を特定の数だけ導入することができる。特に本発明のように酸化電位を貴とするために電子求引性基を数多く導入したい場合には、上記の合成法は、一般式 (I) のフタロシアニン化合物を合成するための既に述べた方法と比較して極めて優れたものである。

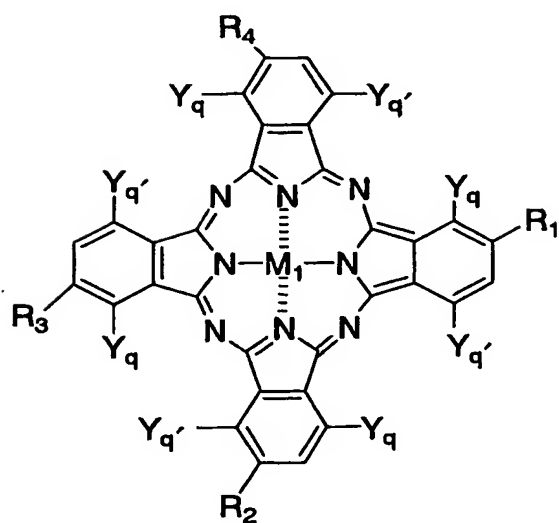
かくして得られる前記一般式 (II) で表されるフタロシアニン化合物は、通常、X pの各置換位置における異性体である下記一般式 (a) - 1 ~ (a) - 4 で表される化合物の混合物、すなわちβ-位置換型となっている。



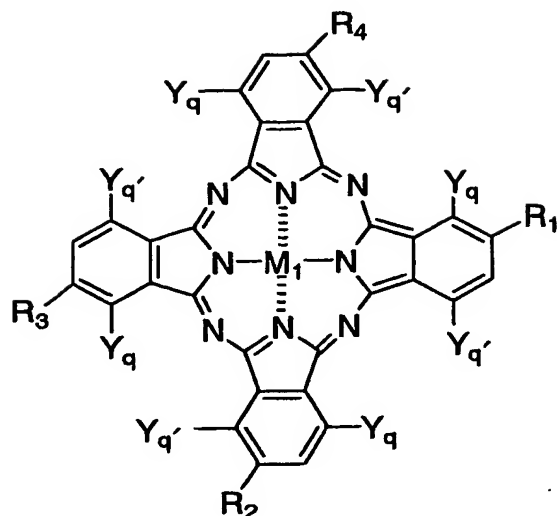
一般式 (a) - 1



一般式 (a) - 2



一般式 (a) - 3



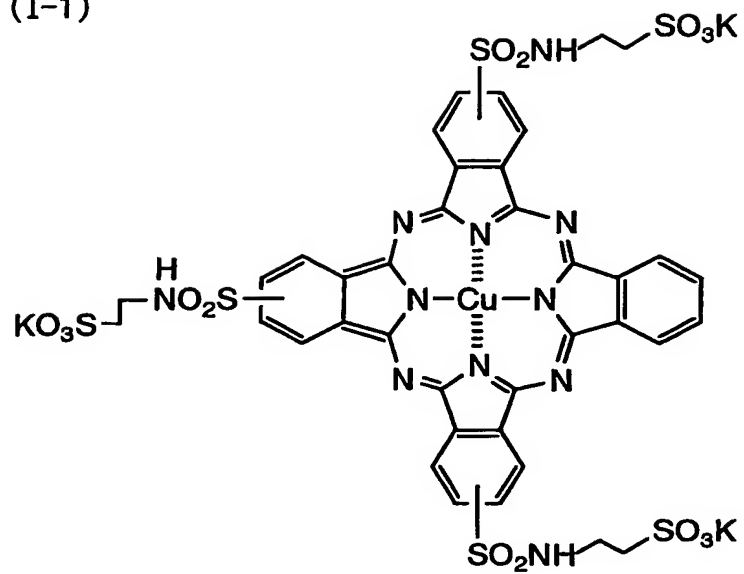
一般式 (a) - 4

上記合成法において、X_pとして全て同一のものを使用すればX₁₁、X₁₂、X₁₃およびX₁₄が全く同じ置換基であるβ-位置換型フタロシアニン染料を得ることができる。一方、X_pとして異なるものを組み合わせて使用すれば、同じ種類の置換基であるが部分的に互いに異なる置換基をもつ染料や、あるいは、互いに異なる種類の置換基をもつ染料を合成することができる。一般式 (II) の染料のなかでも、互いに異なる電子吸引性置換基を持つこれらの染料は、染料の溶解性、会合性、インクの経時安定性などを調整できるので、特に好ましい。

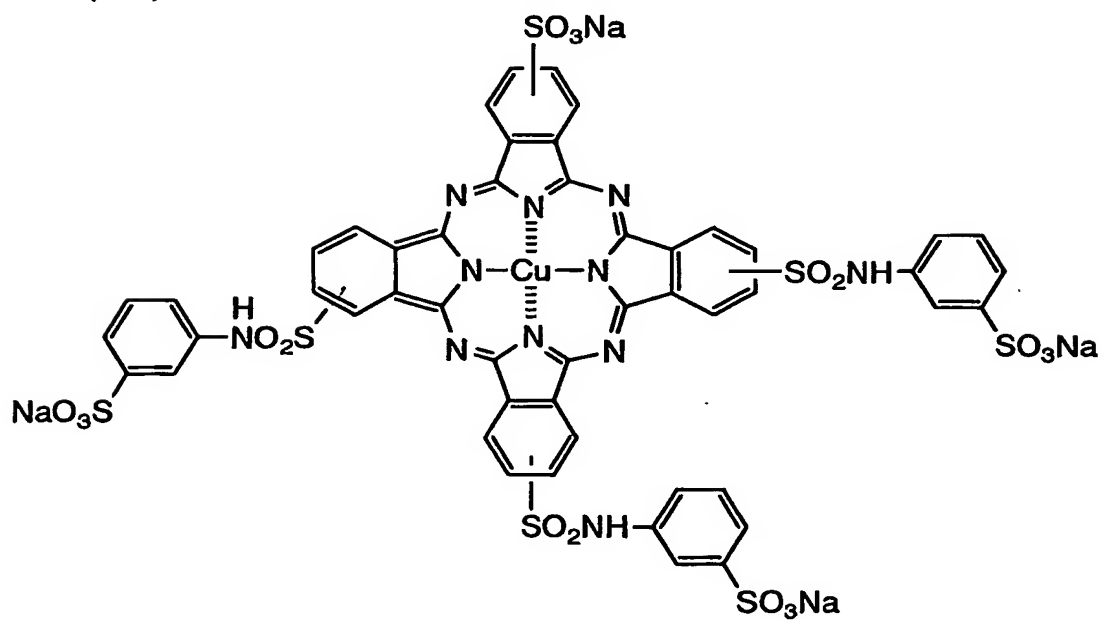
本発明では、いずれの置換型においても酸化電位が1.0 V (vs SCE) よりも貴であることが堅牢性の向上に非常に重要であることが見出され、その効果の大きさは前記先行技術から全く予想することができないものであった。また、原因は詳細には不明であるが、なかでも、α, β-位混合置換型よりはβ-位置換型の方が色相、光堅牢性、オゾンガス耐性等において明らかに優れている傾向にあった。

前記一般式 (I) および (II) で表されるフタロシアニン染料の具体例 (例示化合物 I-1 ~ I-12 および 101 ~ 190) を下記に示すが、本発明に用いられるフタロシアニン染料は、下記の例に限定されるものではない。

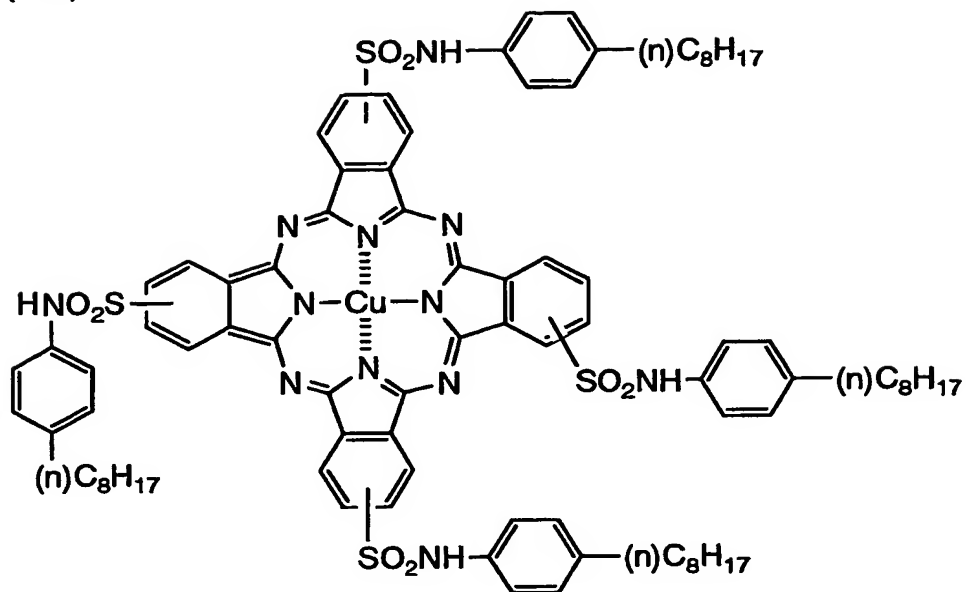
例示化合物
(I-1)



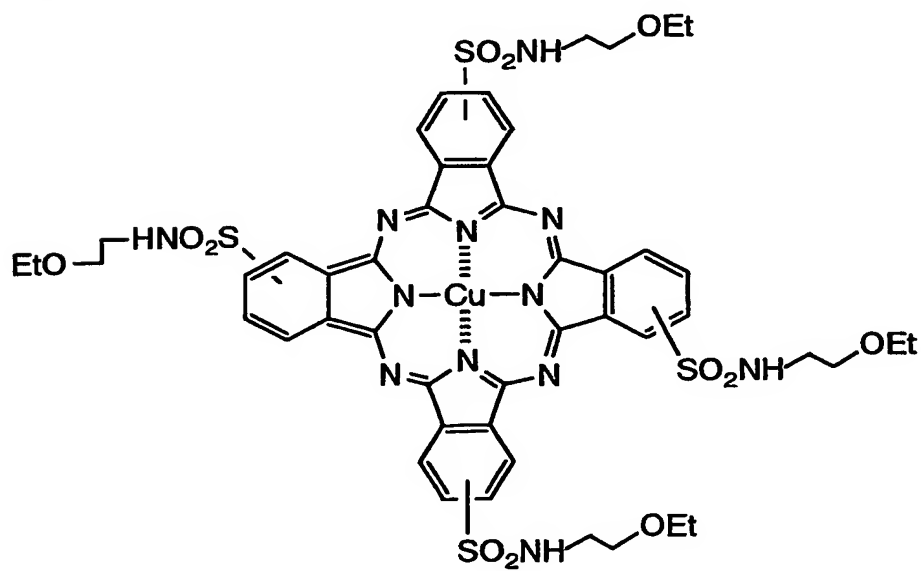
(I-2)



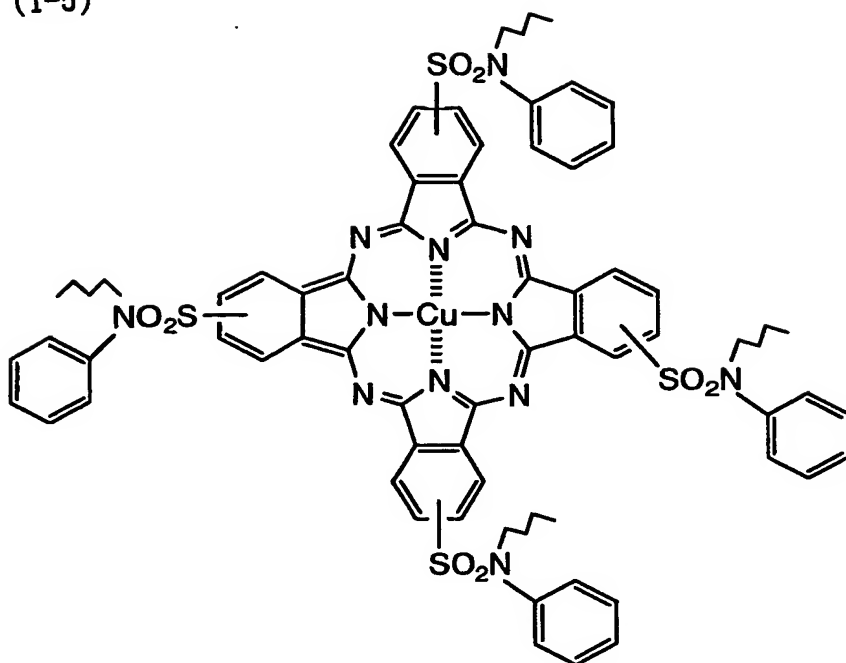
(I-3)



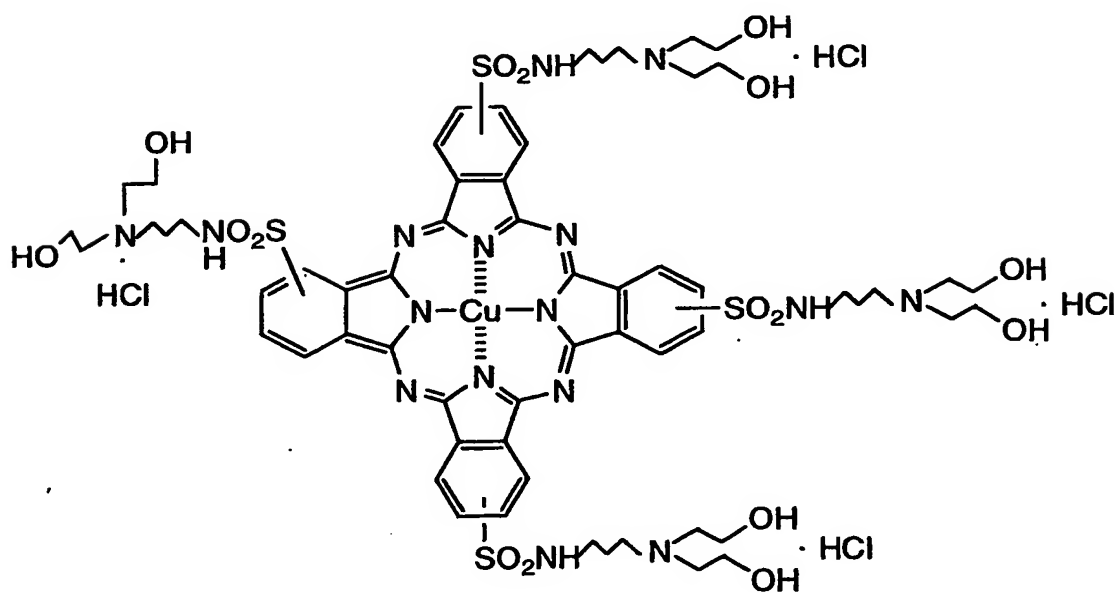
(I-4)



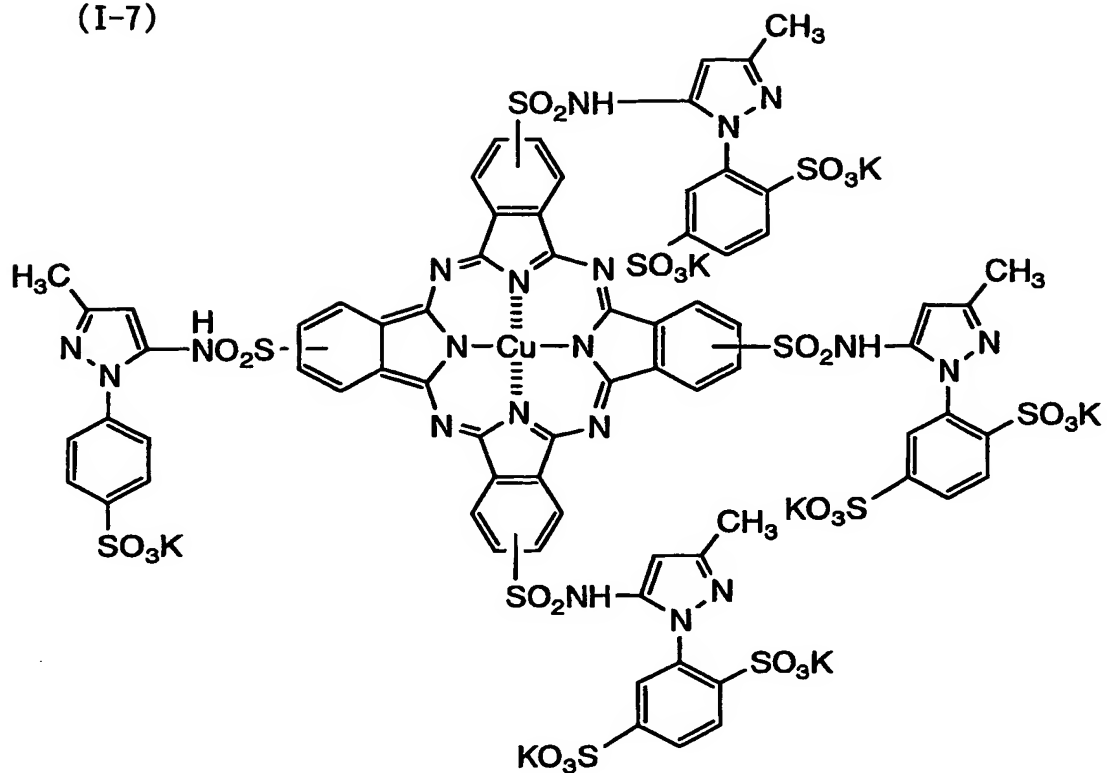
(I-5)



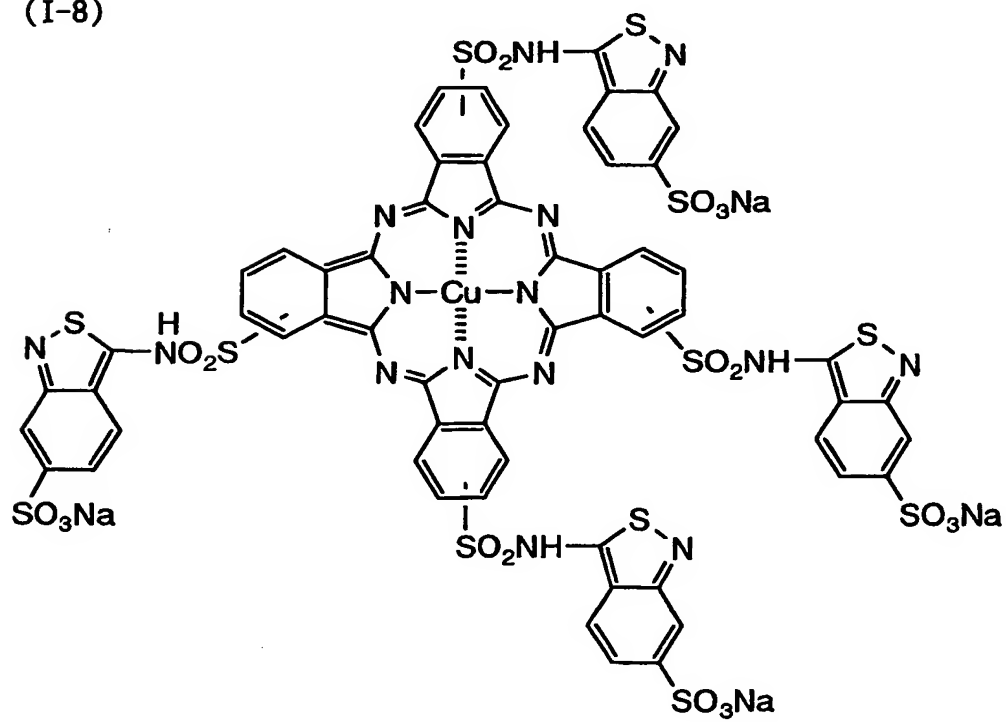
(I-6)



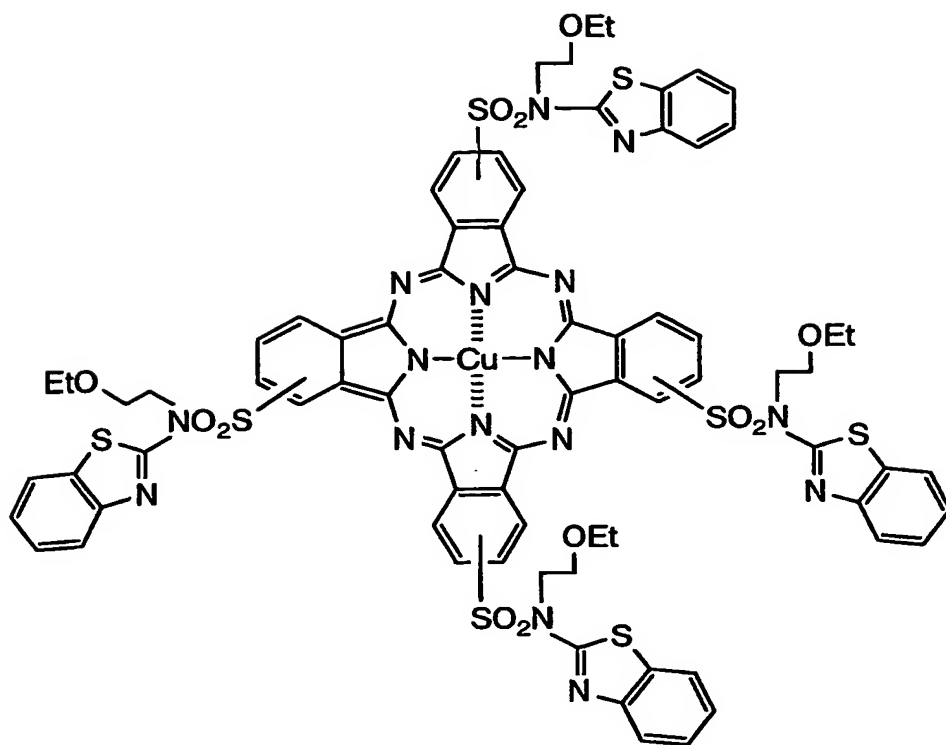
(I-7)



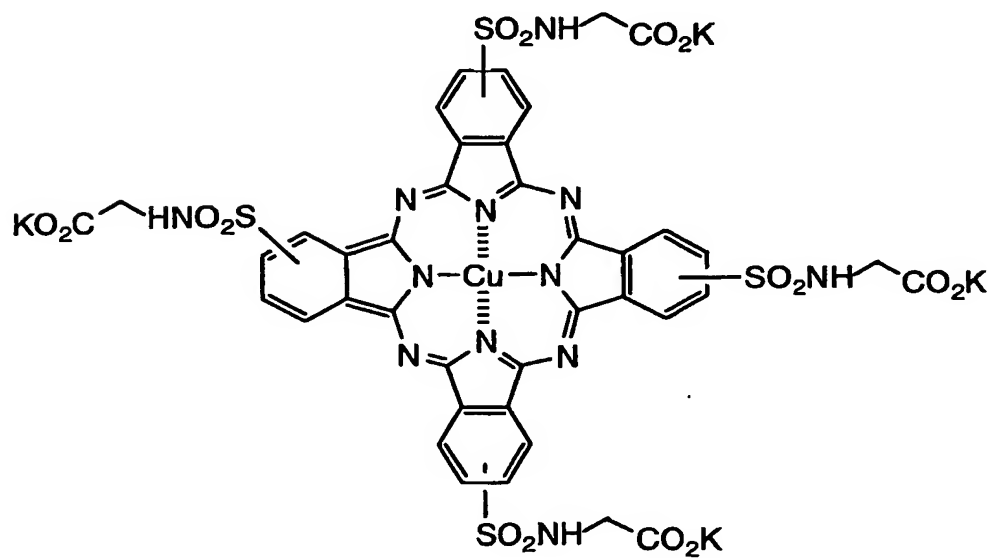
(I-8)



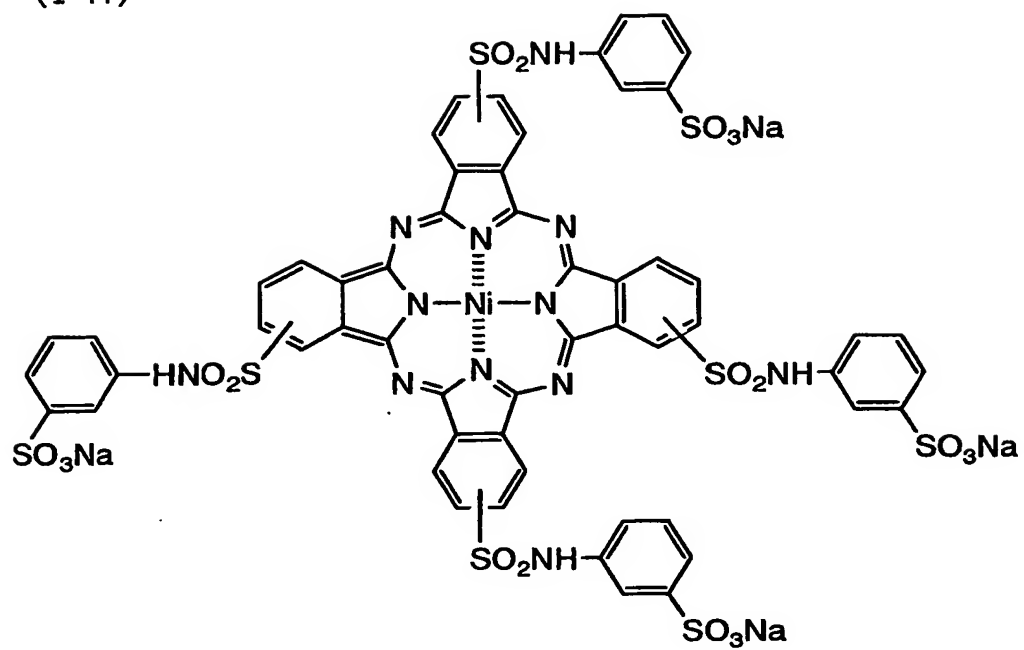
(I-9)



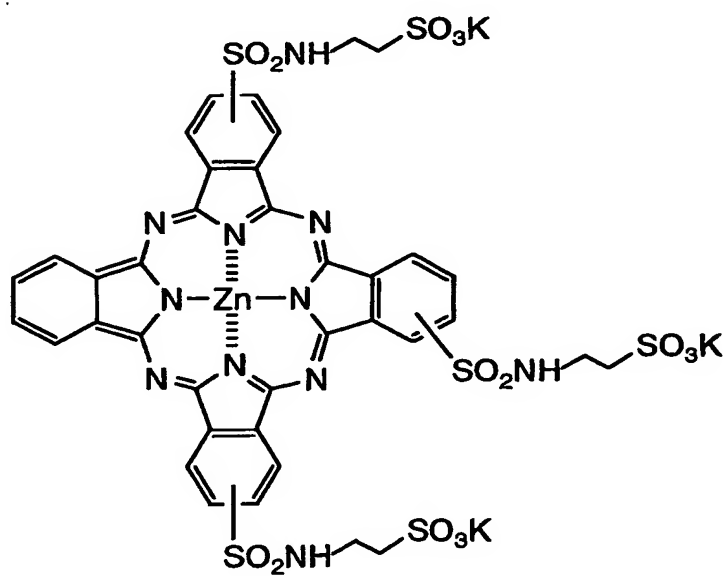
(I-10)

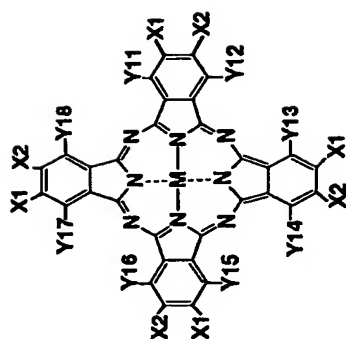


(I-11)



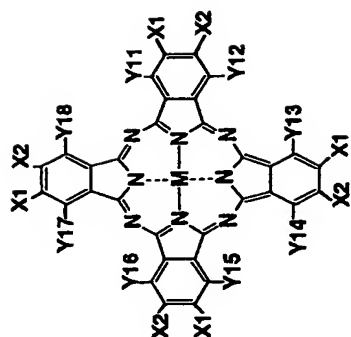
(I-12)





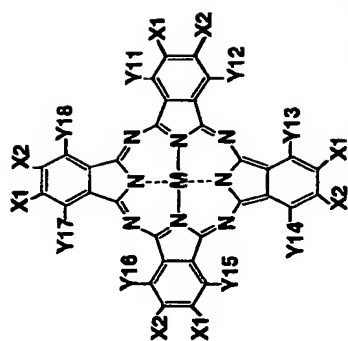
表中 (X1, X2)、(Y11, Y12)、(Y13, Y14)、(Y15, Y16)、(Y17, Y18)の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X1	X2	Y11, Y12	Y13, Y14	Y15, Y16	Y17, Y18
101	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
102	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$	-H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H
103	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
104	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
105	Ni	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{COONa})-\text{COONa}$	-H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H
106	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COONa}$	-CN	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
107	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{COOLi})-\text{COOLi}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
108	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
109	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{K}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
110	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}_2\text{K}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H



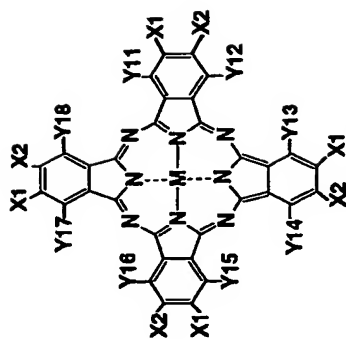
表中 (X1, X2)、(Y11, Y12)、(Y13, Y14)、(Y15, Y16)、(Y17, Y18)の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X1	X2	Y11, Y12	Y13, Y14	Y15, Y16	Y17, Y18
111	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
112	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{NH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$	$-\text{SO}_3\text{Li}$	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
113	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
114	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$	$-\text{SO}_3\text{Li}$	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
115	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{CH}_3$ 	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
116	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
117	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}(\text{COOLi})-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H



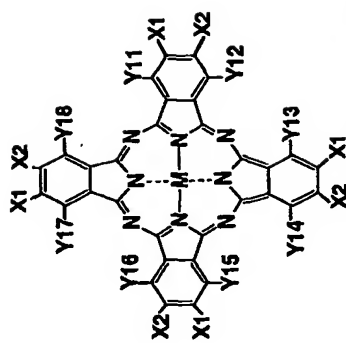
表中 (X1、X2)、(Y11、Y12)、(Y13、Y14)、(Y15、Y16)、(Y17、Y18)の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X1	X2	Y11、Y12	Y13、Y14	Y15、Y16	Y17、Y18
118	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{Li}$	H	H	H	H	H
119	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$	H	H	H	H	H
120	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}-\text{COOLi}$	H	H	H	H	H
121	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{NHCH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	H	H	H	H	H
122	Cu	$-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	H	H	H	H	H
123	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_{17}(\text{t})$	H	H	H	H	H
124	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CHCH}_2-\text{CH}_3$	H	H	H	H	H



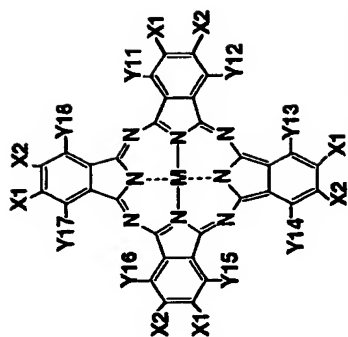
表中 (X1, X2)、(Y11, Y12)、(Y13, Y14)、(Y15, Y16)、(Y17, Y18)の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X1	X2	Y11, Y12	Y13, Y14	Y15, Y16	Y17, Y18
125	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
126	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
127	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_3$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
128	Zn	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}-\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$	-CN	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
129	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\overset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$	-H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H
130	Cu	$-\text{CO}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9(\text{I})$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
131	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H



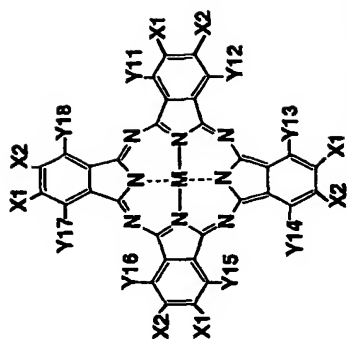
表中 (X1, X2)、(Y11, Y12)、(Y13, Y14)、(Y15, Y16)、(Y17, Y18)の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X1	X2	Y11, Y12	Y13, Y14	Y15, Y16	Y17, Y18
132	Cu	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_{13}(n) \\ \\ \text{—SO}_2\text{NH—} \end{array}$	—H	—H, —H	—H, —H	—H, —H	—H, —H
133	Cu	$\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{—SO}_2\text{NH—} \end{array}$	—H	—H, —H	—H, —H	—H, —H	—H, —H
134	Cu	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{—SO}_2\text{NH—} \end{array}$	—H	—H, —H	—H, —H	—H, —H	—H, —H
135	Cu	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{Na} \\ \\ \text{—SO}_2\text{—} \end{array}$	—H	—H, —H	—H, —H	—H, —H	—H, —H
136	Cu	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{—SO}_2\text{N—} \end{array}$	—H	—H, —H	—H, —H	—H, —H	—H, —H



表中 (X1、X2)、(Y11、Y12)、(Y13、Y14)、(Y15、Y16)、(Y17、Y18)の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X1	X2	Y11, Y12	Y13, Y14	Y15, Y16	Y17, Y18
137	Cu	<chem>S=C1N=C(NC(=S)S1)C2=CC=C(C=C2)S(=O)(=O)[Li]</chem>	—	— —	— —	— —	— —
138	Cu	<chem>C=C1N=C(NC(=S)S1)C2=CC=C(C=C2)S(=O)(=O)[Li]</chem>	—	— —	— —	— —	— —
139	Cu	<chem>C(=O)C1=CC=C(C=C1C(=O)[O-])[Li]C2=CC=C(C=C2)S(=O)(=O)[Li]</chem>	—	— —	— —	— —	— —
140	Cu	<chem>C(=O)C1=CC=C(C=C1C(=O)[O-])[Li]C2=CC=C(C=C2)S(=O)(=O)[Li]</chem>	—	— —	— —	— —	— —



表中 (X1, X2)、(Y11, Y12)、(Y13, Y14)、(Y15, Y16)、(Y17, Y18)の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X1	X2	Y11, Y12	Y13, Y14	Y15, Y16	Y17, Y18
141	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\underset{\text{COONa}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
142	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHC}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
143	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CO}-\text{NH}-\underset{\text{COOK}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{K}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
144	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{COOLi}}{\text{CO}}-\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOLi}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
145	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

M-Pc(Xp1)m(Xp2)n 表中(Xp1)、(Xp2)の各置換基のβ位置換基型内で導入位置の順序は順不同である。

化合物 No.	M	Xp1	m	Xp2	n
146	Cu	CH_3 $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{SO}_3\text{Li}$	3	OH $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$	1
147	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	3	OH $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$	1
148	Cu	CH_3 $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1
149	Cu	CH_3 $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{SO}_3\text{Li}$	2	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2$	2
150	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COONa}$	3	CH_3 $-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$	1
151	Cu	OH $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1
152	Cu	CH_3 $-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{SO}_3\text{Li}$	2.5	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1.5
153	Cu	CH_3 $-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{SO}_3\text{Na}$	2	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2$	2
154	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	3	OH $-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$	1
155	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOK}$	2	OH $-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOK}$	2
156	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	3	OH $-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	1
157	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	2	OH $-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOK}$	2

M-Pc(Xp1)m(Xp2)n 表中(Xp1)、(Xp2)の各置換基のβ位置換基型内で導入位置の順序は順不同である。

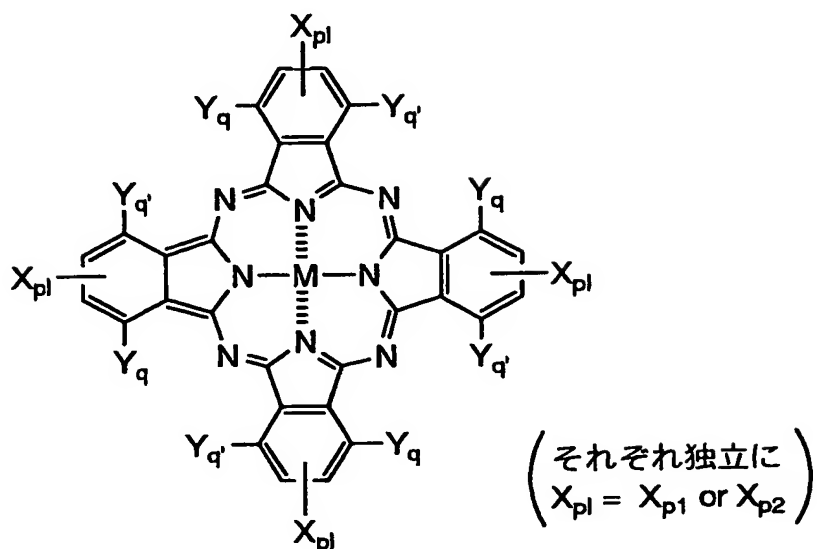
化合物No.	M	Xp1	m	Xp2	n
158	Cu	$\text{—SO}_2\text{—CH}_2\text{—CH(OH)—CH}_2\text{—SO}_3\text{Li}$	3	$\text{—SO}_2\text{—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_2\text{NH—CH}_2\text{—CH(OH)—CH}_2\text{—OH}$	1
159	Cu	$\text{—SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{—SO}_3\text{Li}$	3	$\text{—SO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CH(OH)—CH}_2\text{—CH}_3$	1
160	Cu	$\text{—SO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_3\text{Na}$	3	$\text{—SO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO—N(CH}_2\text{—CH}_2\text{—COONa)}_2$	1
161	Cu	$\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	3	$\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{—CH(OH)—CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	1
162	Cu	$\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	2	$\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	2
163	Cu	$\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K}$	3	$\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NH—CH(CH}_3\text{)—CH}_2\text{—OH}$	1
164	Cu	$\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	2	$\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{N(CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	2
165	Cu	$\text{—CO—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_3\text{K}$	3	$\text{—CO—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$	1
166	Cu	$\text{—CO—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COONa}$	3	$\text{—CO—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH(OH)—CH—CH}_3$	1
167	Cu	$\text{—SO}_2\text{(CH}_2\text{)}_3\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{—CH(OH)—CH}_2\text{CO}_2\text{Li}$	2.5	$\text{—CO—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO—N(CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH})_2$	1.5
168	Cu	$\text{—CO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH(CH}_3\text{)—CH—SO}_3\text{Na}$	2	$\text{—CO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO—N(CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH})_2$	2
169	Cu	$\text{—CO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_3\text{Li}$	3	$\text{—CO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CH(OH)—CH}_2\text{—CH}_3$	1
170	Cu	$\text{—CO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{COOK}$	2	$\text{—CO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CH(OH)—CH}_2\text{—COOK}$	2

M-Pc(Xp1)m(Xp2)n 表中(Xp1)、(Xp2)の各置換基のβ位置換基型内で導入位置の順序は順不同である。

化合物No.	M	Xp1	m	Xp2	n
183	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{NH}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	2	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$	2
184	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	1
185	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	1
186	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{NH}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1
187	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$	3	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$	1
188	Cu	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{NH}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	3	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	1
189	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$	3	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1
190	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$	3	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	1

なお、化合物No. 146～190のM-Pc(Xp1)m(Xp2)nで示されるフタロシ

アニン化合物の構造は下記の通りである



前記一般式 (I) で表されるフタロシアニン染料は、前述した特許に従って合成することが可能である。また、一般式 (II) で表されるフタロシアニン染料は、前記した合成方法の他に、特開 2001-226275 号、同 2001-96610 号、同 2001-47013 号、同 2001-193638 号の各公報に記載の方法により合成することができる。また、出発物質、染料中間体および合成ルートについてはこれらに限定されるものでない。

本発明のインクジェット記録用インクは、前記フタロシアニン染料を好ましくは 0.2 ~ 20 質量% 含有し、より好ましくは 0.5 ~ 15 質量% 含有する。

本発明のインクジェット記録用インクは、水性媒体中に、フタロシアニン染料を溶解および/または分散させることによって作製することができる。本発明における「水性媒体」とは、水または水と少量の水混和性有機溶剤との混合物に、必要に応じて湿潤剤（好ましくは溶解助剤または分散助剤としての界面活性剤）、安定剤、防腐剤等の添加剤を添加したものを意味する。

本発明において用いることができる水混和性有機溶剤の例には、アルコール（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール）、多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ペンタジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール）、グリコール誘導体（例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリ

コールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル)、アミン(例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ポリエチレンイミン、テトラメチルプロピレンジアミン)およびその他の極性溶媒(例えば、ホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン)等が挙げられる。尚、上記水混和性有機溶剤は、2種類以上を併用してもよい。

前記フタロシアニン染料が油性染料の場合は、該油性染料を高沸点有機溶媒中に溶解させ、水性媒体中に乳化分散させることによって調製することができる。

本発明に用いられる高沸点有機溶媒の沸点は150℃以上であることが好ましいが、より好ましくは170℃以上である。

高沸点有機溶媒としては、例えば、フタル酸エステル類(例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス(2,4-ジ-tert-アミルフェニル)イソフタレート、ビス(1,1-ジエチルプロピル)フタレート)、リン酸またはホスホンのエステル類(例えば、ジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、ジオクチルブチルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスフェート)、安息香酸エステル酸(例えば、2-エチルヘキシルベンゾエート、2,4-ジクロロベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエート)、

アミド類(例えば、N、N-ジエチルドデカンアミド、N、N-ジエチラウリルアミド)、アルコール類またはフェノール類(イソステアリルアルコール、2,4-ジ-tert-アミルフェノールなど)、脂肪族エステル類(例えば、コハク酸ジブトキシエチル、コハク酸ジ-2-エチルヘキシル、テトラデカン酸2-ヘキシルデシル、クエン酸トリブチル、ジエチルアゼレート、イソステアリルラクテート、トリオクチルシトレート)、アニリン誘導体(N、N-ジブチル-2-ブトキシ-5-tert-オクチルアニリンなど)、塩素化パラフィン類(塩素含有量10%~80%のパラフィン類)、トリメシン酸エステル類(例えば、トリメシン酸トリブチル)、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレン、フェノール類(例えば、2,4-ジ-tert-アミルフェノール、4-ドデシルオキシフェノール、4-ドデシルオキシカルボニルフェノール、4-(4-ドデシルオキシフェニルスルホニル)フェノール)、カルボン酸類(例えば、2-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ酪酸、2-エトキシオクタノデカン酸)、アルキルリン酸類(例えば、ジ-2(エチルヘキシル)リン酸、ジフェニルリン酸)などが挙げられる。

高沸点有機溶媒は、油性染料に対して質量比で0.01~3倍量、好ましくは0.01~1.0倍量で使用できる。

これらの高沸点有機溶媒は単独で使用しても、数種の混合〔例えばトリクレジルホスフェートとジブチルフタレート、トリオクチルホスフェートとジ(2-エチルヘキシル)セバケート

、ジブチルフタレートとポリ（N-メチルピロリドン）で使用するもよい。

本発明において用いられる高沸点有機溶媒の前記以外の化合物例やこれら高沸点有機溶媒の合成方法は、例えば米国特許第2,322,027号、同第2,533,514号、同第2,772,163号、同第2,835,579号、同第3,594,171号、同第3,676,137号、同第3,689,271号、同第3,700,454号、同第3,748,141号、同第3,764,336号、同第3,765,897号、同第3,912,515号、同第3,936,303号、同第4,004,928号、同第4,080,209号、同第4,127,413号、同第4,193,802号、同第4,207,393号、同第4,220,711号、同第4,239,851号、同第4,278,757号、同第4,353,979号、同第4,363,873号、同第4,430,421号、同第4,430,422号、同第4,464,464号、同第4,483,918号、同第4,540,657号、同第4,684,606号、同第4,728,599号、同第4,745,049号、同第4,935,321号、同第5,013,639号、欧州特許第276,319A号、同第286,253A号、同第289,820A号、同第309,158A号、同第309,159A号、同第309,160A号、同第509,311A号、同第510,576A号、東独特許第147,009号、同第157,147号、同第159,573号、同第225,240A号、英国特許第2,091,124A号、特開昭48-47335号、同50-26530号、同51-25133号、同51-26036号、同51-27921号、同51-27922号、同51-149028号、同52-46816号、同53-1520号、同53-1521号、同53-15127号、同53-146622号、同54-91325号、同54-106228号、同54-118246号、同55-59464号、同56-64333号、同56-81836号、同59-204041号、同61-84641号、同62-118345号、同62-247364号、同63-167357号、同63-214744号、同63-301941号、同64-9452号、同64-9454号、同64-68745号、特開平1-101543号、同1-102454号、同2-792号、同2-4239号、同2-43541号、同4-29237号、同4-30165号、同4-232946号、同4-346338号等に記載されている。

本発明では、油溶性染料や高沸点有機溶媒は、水性媒体中に乳化分散して用いられる。乳化分散の際、乳化性の観点から場合によっては低沸点有機溶媒を併用することができる。併用することができる低沸点有機溶媒としては、常圧で沸点約30℃以上150℃以下の有機溶媒である。例えばエステル類（例えばエチルアセテート、ブチルアセテート、エチルプロピオネート、 β -エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート）、アルコール類（例えばイソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、セカンダリーブチルアルコール）、ケトン類（例えばメチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン）、アミド類（例えばジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン）、エーテル類（例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン）等が好ましく用いられるが、これらに限定されるものではない。

乳化分散は、高沸点有機溶媒と場合によっては低沸点有機溶媒の混合溶媒に染料を溶かした油相を水を主体とした水相中に分散し、油相の微小油滴を作るために行われる。この際、水相、油相のいずれかまたは両方に、後述する界面活性剤、湿潤剤、染料安定化剤、乳化安定剤、防腐剤、防黴剤等の添加剤を必要に応じて添加することができる。

乳化法としては水相中に油相を添加する方法が一般的であるが、油相中に水相を滴下して行く、いわゆる転相乳化法も好ましく用いることができる。

本発明の乳化分散するには、種々の界面活性剤を用いることができる。例えば脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エ

ステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS (Air Products & Chemicals社) も好ましく用いられる。また、N, N-ジメチル-N-アルキルアミンオキシドのようなアミンオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157, 636号の第(37)~(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119 (1989年) 記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

なお、乳化に用いられる界面活性剤は、前述したインクジェット記録用インクの液物性を調整するために添加される界面活性剤とは目的が異なるが、同一種類のものを用いることができ、結果としてインクの物性調整の機能を果たすこともできる。

また、乳化直後の安定化を図る目的で、上記界面活性剤と併用して水溶性ポリマーを添加することもできる。水溶性ポリマーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドやこれらの共重合体が好ましく用いられる。また多糖類、カゼイン、ゼラチン等の天然水溶性ポリマーを用いるのも好ましい。

さらに染料分散物の安定化のためには実質的に水性媒体中に溶解しないアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、ビニルエステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、オレフィン類、スチレン類、ビニルエーテル類、アクリロニトリル類の重合により得られるポリビニルやポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリカーボネート等も併用することができる。これらのポリマーは $-SO_2^-$ 、 $-COO^-$ を含有していること好ましい。これらの実質的に水性媒体中に溶解しないポリマーを併用する場合、高沸点有機溶媒の20質量%以下用いられることが好ましく、10質量%以下で用いられることがより好ましい。

乳化分散により油溶性染料や高沸点有機溶媒を分散させて水性インクとする場合、特に重要なのはその粒子サイズのコントロールである。インクジェットにより画像を形成した際の、色純度や濃度を高めるには平均粒子サイズを小さくすることが必須である。体積平均粒子サイズで好ましくは $1\mu m$ 以下、より好ましくは $5\sim 100nm$ である。

前記分散粒子の体積平均粒径および粒度分布の測定方法には静的光散乱法、動的光散乱法、遠心沈降法のほか、実験化学講座第4版の417~418ページに記載されている方法を用いるなど、公知の方法で容易に測定することができる。

例えば、インク中の粒子濃度が0.1~1質量%になるように蒸留水で希釈して、市販の体積平均粒子サイズ測定機(例えば、マイクロトラックUPA(日機装(株)製))で容易に測定できる。更に、レーザードップラー効果を利用した動的光散乱法は、小サイズまで粒径測定が可能であり特に好ましい。

体積平均粒径とは粒子体積で重み付けした平均粒径であり、粒子の集合において、個々の粒子の直径にその粒子の体積を乗じたものの総和を粒子の総体積で割ったものである。体積平均粒径については「高分子ラテックスの化学」(室井 宗一著 高分子刊行会)119ページに記載がある。

また、粗大粒子の存在も印刷性能に非常に大きな役割を示すことが明らかになった。即ち、粗大粒子がヘッドのノズルを詰まらせる、あるいは詰まらないまでも汚れを形成することによってインクの不吐出や吐出のヨレを生じ、印刷性能に重大な影響を与えることが分かった。これを防止するためには、インクにした時にインク $1\mu L$ 中で $5\mu m$ 以上の粒子を10個以下、

1 μm 以上の粒子を1000個以下に抑えることが重要である。

これらの粗大粒子を除去する方法としては、公知の遠心分離法、精密濾過法等を用いることができる。これらの分離手段は乳化分散直後に行ってもよいし、乳化分散物に湿潤剤や界面活性剤等の各種添加剤を加えた後、インクカートリッジに充填する直前でもよい。

平均粒子サイズを小さくし、且つ粗大粒子を無くす有効な手段として、機械的な乳化装置を用いることができる。

乳化装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、コロイドミル等のミル方式、超音波方式など公知の装置を用いることができるが、高圧ホモジナイザーの使用は特に好ましいものである。

高圧ホモジナイザーは、米国特許4533254号明細書、特開平6-47264号公報等に詳細な機構が記載されているが、市販の装置としては、ゴーリンホモジナイザー（A. P. V GAULIN INC.）、マイクロフルイダイザー（MICROFLUIDEX INC.）、アルティマイザー（株式会社スギノマシン）等がある。

また、近年になって米国特許5720551号明細書に記載されているような、超高圧ジェット流内で微粒子化する機構を備えた高圧ホモジナイザーは本発明の乳化分散に特に有効である。この超高圧ジェット流を用いた乳化装置の例として、DeBEE2000（BEE INTERNATIONAL LTD.）が挙げられる。

高圧乳化分散装置で乳化する際の圧力は50MPa以上であり、好ましくは60MPa以上、更に好ましくは180MPa以上である。

例えば、攪拌乳化機で乳化した後、高圧ホモジナイザーを通す等の方法で2種以上の乳化装置を併用するのは特に好ましい方法である。また、一度これらの乳化装置で乳化分散した後、湿潤剤や界面活性剤等の添加剤を添加した後、カートリッジにインクを充填する間に再度高圧ホモジナイザーを通過させる方法も好ましい方法である。

高沸点有機溶媒に加えて低沸点有機溶媒を含む場合、乳化物の安定性および安全衛生上の観点から低沸点溶媒を除去するのが好ましい。低沸点溶媒を除去する方法は溶媒の種類に応じて各種の公知の方法を用いることができる。即ち、蒸発法、真空蒸発法、限外濾過法等である。この低沸点有機溶剤の除去工程は乳化直後、できるだけ速やかに行うのが好ましい。

本発明のインクは、インクの伝導度が0.1S/m以上10S/m以下の範囲であるという特徴を有する。なかでも、好ましい範囲は伝導度が0.5S/m以上5S/m以下の範囲である。伝導度が上記範囲であると、インクとしての印字性能や熱堅牢性に優れ、好ましい結果をもたらす。

伝導度の測定方法は、市販の飽和塩化カリウムを用いた電極法により測定可能である。

伝導度は、主に水系溶液中のイオン濃度によってコントロールすることができる。塩濃度（イオン濃度）が高い場合、限外濾過膜などを用いて脱塩することができる。また、種々の有機物塩や無機物塩を添加することにより伝導度を調節することができる。

伝導度を調節するための上記無機物塩としては、ハロゲン化物カリウム、ハロゲン化物ナトリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸1水素ナトリウム、ホウ酸ナトリウム、リン酸2水素カリウム、リン酸2水素ナトリウム等の無機化合物を挙げることができる。

また、有機物塩としては、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酒石酸カリウム、酒石酸ナトリ

ウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、p-トルエンスルホン酸ナトリウム、サッカリン酸カリウム、フタル酸カリウム、ピコリン酸ナトリウム等の有機物塩を挙げることができる。

本発明のインクジェット記録用インクに界面活性剤を含有させ、インクの液物性を調整することで、インクの吐出安定性を向上させ、画像の耐水性の向上や印字したインクの滲みの防止などに優れた効果を持たせることができる。

界面活性剤としては、例えばドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルオキシスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアニオン性界面活性剤、セチルピリジニウムクロライド、トリメチルセチルアンモニウムクロライド、テロラブチルアンモニウムクロライド等のカチオン性界面活性剤や、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンナフチルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル等のノニオン性界面活性剤などが挙げられる。なかでも、特にノニオン系界面活性剤が好ましく使用される。

界面活性剤の含有量は、インク中、好ましくは0.001～15質量%、より好ましくは0.005～10質量%、更に好ましくは0.01～5質量である。

本発明で得られたインクジェット記録用インクには、インクの噴射口での乾燥による目詰まりを防止するための乾燥防止剤、インクを紙によりよく浸透させるための浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、分散剤、分散安定剤、防微剤、防錆剤、pH調整剤、消泡剤、キレート剤等の添加剤を適宜選択して適量使用することができる。

本発明に使用される乾燥防止剤としては水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1,3-プロパジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（またはエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（またはエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（またはブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いてもよいし2種以上併用してもよい。これらの乾燥防止剤はインク中に10～50質量%含有することが好ましい。

本発明に使用される浸透促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、1,2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を用いることができる。これらはインク中に10～30質量%含有すれば十分な効果があり、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

本発明で画像の保存性を向上させるために使用される紫外線吸収剤としては特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-1970

75号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

本発明では、画像の保存性を向上させるために使用される酸化防止剤としては、各種の有機系および金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはヒドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのIないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式および化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

本発明に使用される防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02～5.00質量%使用するのが好ましい。

なお、これらの詳細については「防菌防黴剤事典」（日本防菌防黴学会事典編集委員会編）等に記載されている。

また、防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライト、ベンゾトリアゾール等が挙げられる。これらは、インク中に0.02～5.00質量%使用するのが好ましい。

本発明で用いるインクジェット記録用インクは、25℃での静的表面張力が25～50 mN/mであることが特徴である。さらに、25℃での静的表面張力が30～40 mN/mであることが好ましい。インクの静的表面張力が50 mN/mを超えると、吐出安定性の低下、混色時の滲みの発生、ひげ発生（例えば、シアンベタ上に黒文字を印字した場合などに、黒文字からヒモ状に滲みが発生することがある）などのように印字品質が著しく低下する。また、インクの静的表面張力が25 mN/mに満たないと、吐出時にハード表面へのインクの付着等が生じ、印字不良となる場合がある。

静的表面張力測定法としては、毛細管上昇法、滴下法、吊環法等が知られているが、本発明においては、垂直板法を静的表面張力測定法として用いる。垂直板法の原理を以下に示す。

ガラスまたは白金の薄い板を液体中に一部分浸して垂直に吊ると、液面と板との接す

る部分に表面張力が下向きに働く。この表面張力は板を吊るしている上向きの力と釣り合わせることで測定することができる。

本発明で用いるインクの動的表面張力は、25℃において25～50 mN/mであることが好ましく、30～40 mN/mであることがさらに好ましい。動的表面張力が50 mN/mを超えると、吐出安定性の低下、混色時の滲みの発生、ひげ発生などのように印字品質が著しく低下する。また、25 mN/mに満たないと、吐出時にハード表面へのインクの付着等が生じ、印字不良となる場合がある。

動的表面張力測定方法としては、例えば「新実験化学講座、第18巻、界面とコロイド」[(株)丸善、p. 69～90 (1977)]に記載されるように、振動ジェット法、メニスカス落下法、最大泡圧法等が知られており、さらに、特開平3-2064号公報に記載されているような液膜破壊法が知られているが、本発明においては、動的表面張力測定法として、バブルプレッシャー差圧法を用いている。以下、その測定原理と方法を説明する。

界面活性剤を添加した溶液を攪拌して均一とし、溶液中で気泡を生成すると、新たな気-液界面が生成され、溶液中の界面活性剤分子が水の表面に一定速度で集まってくる。バブルレート（気泡の生成速度）を変化させたとき、生成速度が遅くなれば、より多くの界面活性剤が泡の表面に集まってくるため、泡がはじける直前の最大泡圧が小さくなり、バブルレートに対する最大泡圧（表面張力）が検出できる。本発明における動的表面張力測定では、大小2本のプローブを用いて溶液中で気泡を生成させ、2本のプローブの最大泡圧状態での差圧を測定し、動的表面張力を算出した。

静的表面張力および動的表面張力の調整は、表面張力調整剤を用いることにより行うことができ、上記範囲とすることが可能である。

表面張力調整剤としては、ノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。例えばアニオン系界面活性剤としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルアリールスルホン酸塩（例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、石油スルホン酸塩など）、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等を挙げることができ、ノニオン系界面活性剤としては、アセチレン系ジオール（例えば、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールなど）、ポリオキシエチレンアルキルエーテル（例えば、ポリオキシエチレンデシルエーテル、アセチレン系ジオールのエチレンオキシド付加物など）、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等を挙げることができる。

また、N, N-ジメチル-N-アルキルアミノオキシドのようなアミノオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157, 636号の第(37)～(38)頁、リサーチディスクロージャーNo. 308119 (1989年)記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

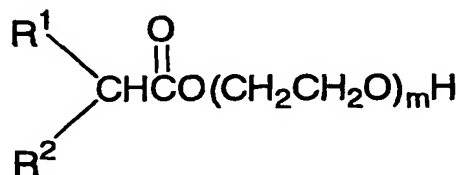
インクからの析出や分離が起こりにくく、発泡性が少なくいことから、疎水性部位が2

本鎖あるいは疎水性部位が分岐しているアニオン性界面活性剤や疎水性部位の中央付近に親水性基を有するアニオン性界面活性剤、疎水性部位が２本鎖あるいは疎水性部位が分岐しているノニオン性界面活性剤（例えば、２－ブチルオクタン酸のポリエチレンオキシドの片末端エステル、ウンデカン－６－オールのポリエチレンオキシド付加物など）、疎水性部位の中央付近に親水性基を有するノニオン性界面活性剤（例えば、アセチレン系ジオールのエチレンオキシド付加物（SURFYNOLシリーズ（Air Products & Chemicals社））など）が好ましく、中でも、分子量２００以上１０００以下のものが好ましく、分子量３００以上９００以下のものが更に好ましく、分子量４００以上９００以下のものが特に好ましい。

このような表面張力調整剤は、インクに対して、好ましくは０．１～２０質量％、より好ましくは０．２～１５質量％用いられる。

本発明のインクジェット記録用インクには、上記一般式（Ａ）で表される化合物を含有することが、インクの起泡性を上げることなく、表面張力を制御できるため好ましい。

一般式（Ａ）



一般式（Ａ）の R^1 、 R^2 は、それぞれ独立に、炭素数２～２０の飽和炭化水素（例えば、エチル、 n －ブチル、 i －ブチル、 n －ヘキシル、 n －ヘプチル、 n －オクチル、 n －ノニル、 n －デシル、 n －ドデシル、 n －ヘキサデシル、 n －オクタデシル等）であり、炭素数４～１３の飽和炭化水素が好ましく、更に好ましくは R^1 と R^2 の炭素数の合計が８～１８の範囲にあることである。 m は２～４０であり、好ましくは４～３０であり、更に好ましくは４～２０である。

一般式（Ａ）で表される化合物は、藤本武彦著 全訂版「新・界面活性剤入門」（１９９２年）１０７頁等に記載の方法で得ることができるが、合成原料、合成法により一般式（１）中の m は平均的な値を示すものであることは言うまでもない。また、 m の値の異なるものを２種以上用いてもよいし、またその混合物を用いてもよい。

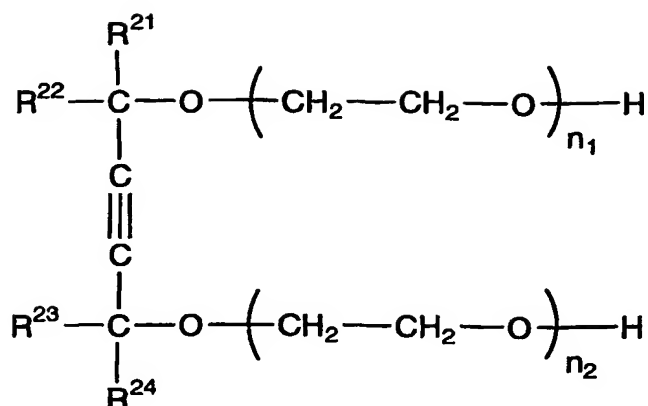
次に一般式（Ａ）で表される化合物の具体例を挙げるが本発明はこれらに限定されるものではない。

例示化合物	R ¹	R ²	m
1	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	3
2	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	5
3	C ₄ H ₉	C ₆ H ₁₃	9.5
4	C ₆ H ₁₃	C ₈ H ₁₇	5
5	C ₆ H ₁₃	C ₈ H ₁₇	8
6	C ₆ H ₁₃	C ₈ H ₁₇	10
7	C ₆ H ₁₃	C ₈ H ₁₇	11.4
8	C ₆ H ₁₃	C ₈ H ₁₇	12.5
9	C ₆ H ₁₃	C ₈ H ₁₇	15
10	C ₆ H ₁₃	C ₈ H ₁₇	25
11	C ₇ H ₁₅	C ₉ H ₁₉	14
12	C ₇ H ₁₅	C ₉ H ₁₉	15
13	C ₇ H ₁₅	C ₉ H ₁₉	20
14	C ₇ H ₁₅	C ₉ H ₁₉	25
15	C ₈ H ₁₇	C ₁₀ H ₂₁	30
16	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₂ H ₂₅	20
17	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₂ H ₂₅	25
18	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₃ H ₂₇	20
20	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₃ H ₂₇	25
21	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₃ H ₂₇	40

一般式 (A) で表される化合物は、インク中に、好ましくは 0.1 ~ 20 質量%、より好ましくは 0.2 ~ 15 質量%、更に好ましくは 0.5 ~ 10 質量% 含有される。

本発明のインクジェット記録用インクは、上記式 (B) で示される化合物を含有することが好ましい。

一般式 (B)



式(B)中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、及び R^{24} は、それぞれ独立に、炭素数1～6のアルキル基を表し、 n_1 と n_2 はそれらの和が0～40となる数である。

該化合物を含有することにより、インクの起泡性を上げることなく、表面張力を制御できることとなり、好ましい結果が得られる。

上記式(B)で示される化合物の含有量は、インク中に、0.1～20質量%が好ましく、0.2～15質量%がより好ましい。

本発明のインク粘度は、25℃において1～20 mPa・sである。更に好ましくは2～15 mPa・sであり、特に好ましくは2～10 mPa・sである。30 mPa・sを超えると記録画像の定着速度が遅くなり、吐出性能も低下する。1 mPa・s未満では、記録画像がにじむために品位が低下する。

液体の粘度測定法はJISのZ8803に詳細に記載されているが、市販品の粘度計にて簡便に測定することができる。例えば、回転式では東京計器のB型粘度計、E型粘度計がある。本発明では山一電機の振動式VM-100A-L型により25℃にて測定した。粘度の単位はパスカル秒(Pa・s)であるが、通常はミリパスカル秒(mPa・s)を用いる。

粘度の調製はインク溶剤の添加量で任意に調製可能である。インク溶剤として例えば、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエタノールアミン、2-ピロリドン、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどがある。

インク溶剤の添加量は、インクジェット記録用インクに対して5～70質量%の範囲で用いられることが好ましく、10～60質量%の範囲で用いられることがさらに好ましい。また、インク溶剤は2種以上を併用することができる。

また、本発明において粘度調整剤を使用してもよい。粘度調整剤としては、例えば、セルロース類、ポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマーやノニオン系界面活性剤等が挙げられる。更に詳しくは、「粘度調製技術」(技術情報協会、1999年)第9章、及び「インクジェットプリンタ用ケミカルズ(98増補)－材料の開発動向・展望調査－」(シーエムシー、1997年)162～174頁に記載されている。

本発明のインクは、25℃の粘度に対する10℃の粘度の変化率が、250%以下であり、かつ25℃の表面張力に対する10℃の表面張力の変化率が130%以下であることが特徴である。25℃の粘度に対する10℃の粘度の変化率が250%を超えるか、又は表面張力の変化率が130%を超えると、吐出安定性が著しく低下してしまう。さまざまな環境下でも安定な吐出性能を得るためには物性変動ができるだけ少ないことが非常に重要である。特に粘度、表面張力は厳密にコントロールされなければならない。

25℃の粘度に対する10℃の粘度の変化率は、好ましくは200%以下であり、更に190%以下であることが好ましく、25℃の表面張力に対する10℃の表面張力の変化率は、好ましくは125%以下であり、更に120%以下であることが好ましい。

本発明において、25℃の粘度に対する10℃の粘度の変化率及び25℃の静的表面張力に対する10℃の静的表面張力の変化率を算出するには以下の式を用いる。

$$25^{\circ}\text{Cの粘度に対する}10^{\circ}\text{Cの粘度の変化率}(\%) = (10^{\circ}\text{Cの粘度} / 25^{\circ}\text{Cの粘度}) \times 100(\%)$$

$$25^{\circ}\text{Cの表面張力に対する}10^{\circ}\text{Cの表面張力の変化率}(\%) = (10^{\circ}\text{Cの表面張力} / 25^{\circ}\text{Cの表面張力}) \times 100(\%)$$

本発明において、インクの粘度の変化率又は表面張力の変化率は、添加する水混和性有機溶剤、界面活性剤の種類や添加量を調節することによって、容易に調整可能である。また、粘度や表面張力の変化率を調整するために、以下に挙げられる粘度や表面張力を調整するための粘度調整剤や表面張力調整剤を用いることができる。

液体の粘度測定法はJISのZ8803に詳細に記載されているが、市販品の粘度計にて簡便に測定することができる。例えば、回転式では東京計器のB型粘度計、E型粘度計がある。本発明では山一電機の振動式VM-100A-L型により25℃にて測定した。粘度の単位はパスカル秒(Pa・s)であるが、通常はミリパスカル秒(mPa・s)を用いる。

本発明のインク粘度は、25℃において1~30mPa・sであることが好ましい。更に好ましくは2~15mPa・sであり、特に好ましくは2~10mPa・sである。30mPa・sを超えると記録画像の定着速度が遅くなり、吐出性能も低下する。1mPa・s未満では、記録画像がにじむために品位が低下する。

粘度の調製はインク溶剤の添加量で任意に調製可能である。インク溶剤として例えば、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエタノールアミン、2-ピロリドン、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどがある。

粘度を調整するためのインク溶剤の添加量は、インクジェット記録用インクに対して5~70質量%の範囲で用いられることが好ましく、10~60質量%の範囲で用いられることがさらに好ましい。また、インク溶剤は2種以上を併用することができる。

また、その他の粘度調整剤としては、例えば、セルロース類、ポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマーやノニオン系界面活性剤等が挙げられる。更に詳しくは、「粘度調整

剤技術」(技術情報協会、1999年)第9章、及び「インクジェットプリンタ用ケミカルズ(98増補)－材料の開発動向・展望調査－」(シーエムシー、1997年)162～174頁に記載されている。

本発明のインクは、pH調整剤を用いてもよい。インクの溶液pHが4～12の範囲が好ましい。中でも好ましい範囲は溶液pHが5～10の範囲であり、特に好ましくは溶液pHが6～9の範囲である。

pHの測定方法は、市販の試験紙を用いることも可能であるし、飽和塩化カリウムを用いた電極法による測定も可能である。

pHの調節方法としては、塩基性化合物もしくは酸性化合物を添加することにより調節できる。いずれも無機化合物、有機化合物ともに使用可能である。

塩基性化合物としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸1水素ナトリウムなどの無機化合物やアンモニア水、メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、ピペリジン、ジアザビスクロオクタン、ジアザビスクロウンデセン、ピリジン、キノリン、ピコリン、ルチジン、コリジン等の有機塩基を使用することも可能である。

酸性化合物としては、塩酸、硫酸、リン酸、ホウ酸、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム、リン酸2水素カリウム、リン酸2水素ナトリウム等の無機化合物や、酢酸、酒石酸、安息香酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、サッカリン酸、フタル酸、ピコリン酸、キノリン酸等の有機化合物を使用することもできる。

また本発明では分散剤、分散安定剤として上述のカチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、消泡剤としてフッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

水性のインクジェット用インクの調製方法については、特開平5-148436号、同5-295312号、同7-97541号、同7-82515号、同7-118584号、特願2000-200780号、同2000-249799号の各公報に詳細が記載されていて、本発明のインクジェット記録用インクの調製にも利用できるが本発明では下記の方法を用いることが好ましい。

本発明のインクジェット記録用インクの製造方法は、前記一般式(I)で表される少なくとも1種の染料を、媒体中に溶解及び／又は分散してなるインクジェット記録用インクの製造方法において、少なくとも音波振動を加える工程を有することを特徴とする。

本発明は、インクが記録ヘッドで加えられる圧力によって気泡を発生することを防止するため、記録ヘッドで受けるエネルギーと同等かそれ以上の音波エネルギーを予めインクの製造工程中に加えて気泡を除去しておくものである。

音波振動は、通常、振動数20kHz以上、好ましくは40kHz以上、より好ましくは50kHzの超音波である。また音波振動により液に加えられるエネルギーは、通常、 $2 \times 10^1 \text{ J/m}^3$ 以上、好ましくは $5 \times 10^1 \text{ J/m}^3$ 以上、より好ましくは $1 \times 10^2 \text{ J/m}^3$ 以上である。また、音波振動の付与時間としては、通常、10分～1時間程度である

。音波振動を加える工程は、染料を媒体に投入以降であれば何時行っても効果を示す。完成後のインクを一旦保存した後に音波振動を加えても効果を示す。しかし、染料を媒体中に溶解及び／又は分散する際に音波振動を付加することが、気泡除去の効果がより大きく、尚且つ音波振動により色素の媒体への溶解及び／又は分散が促進されるので好ましい。

即ち、上記少なくとも音波振動を加える工程は、染料を媒体中に溶解及び／又は分散する工程中でもその工程後であってもいずれの場合にも行うことができる。換言すれば、上記少なくとも音波振動を加える工程は、インク調製後に製品となるまでの間に任意に1回以上行うことができる。

本発明においては、媒体中に溶解及び／又は分散する工程は、前記染料を全媒体の一部分の媒体に溶解する工程と、残余の媒体を混合する工程とを有することが好ましく、上記少なくともいずれかの工程に音波振動を加えることが好ましく、染料を全媒体の一部分の媒体に溶解する工程に少なくとも音波振動を加えることが更に好ましい。

上記残余の溶媒を混合する工程は、単独工程でも複数工程でもよい。

また、本発明によるインク製造に加熱脱気あるいは減圧脱気を併用することは、インク中の気泡除去の効果を上げるので好ましい。加熱脱気工程あるいは減圧脱気工程は、残余の媒体を混合する工程と同時にまたはその後に実施することが好ましい。

音波振動を加える工程における、音波振動発生手段としては、超音波分散機等の公知の装置が挙げられる。

本発明において、媒体としては水もしくは水と水混和性有機溶剤との混合溶剤である水性媒体が好ましい。

本発明のインクを作製する際には、水性媒体中に前記一般式(I)で表されるフタロシアニン染料を溶解または分散させ調液した後に行われる、濾過により固形分であるゴミを除く工程が重要である。この作業には濾過フィルターを使用するが、このときの濾過フィルターとは、有効径が $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以下 $0.05\mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以下 $0.25\mu\text{m}$ 以上のフィルターを用いる。フィルターの材質としては種々のものが使用できるが、特に水溶性染料のインクの場合には、水系の溶媒用に作製されたフィルターを用いるのが好ましい。中でも特にゴミの出にくい、ポリマー材料で作製されたフィルターを用いるのが好ましい。濾過法としては送液によりフィルターを通過させてもよいし、加圧濾過、減圧濾過のいずれの方法も利用可能である。

また、濾過後には溶液中に空気を取り込むことが多い。この空気に起因する泡もインクジェット記録において画像の乱れの原因となることが多いため、本発明では脱泡工程を別途設ける。脱泡の方法としては、濾過後の溶液を静置してもよいし、市販の装置などを用いた超音波脱泡や減圧脱泡等種々の方法が利用可能である。超音波による脱泡の場合は、好ましくは30秒～2時間、より好ましくは5分～1時間程度脱泡操作を行うとよい。

これらの作業は、作業時におけるゴミの混入を防ぐため、クリーンルームもしくはクリーンベンチなどのスペースを利用して行うことが好ましい。本発明では特にクリーン度としてクラス1000以下のスペースにおいてこの作業を行うことが好ましい。ここで「クリーン度」とは、ダストカウンターにより測定される値を指す。

本発明の画像記録方法に用いられる記録紙及び記録フィルムについて説明する。記録紙及び

記録フィルムにおける支持体はLBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等をからなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシート of のいずれであってもよく、支持体の厚み10~250 μ m、坪量は10~250g/m²が望ましい。

支持体にそのまま受像層及びバックコート層を設けて受像材料としてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、受像層及びバックコート層を設けて受像材料としてもよい。さらに支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。

本発明では支持体としては、両面をポリオレフィン（例、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリブテンおよびそれらのコポリマー）やポリエチレンテレフタレートでラミネートした紙およびプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィン中に、白色顔料（例、酸化チタン、酸化亜鉛）または色味付け染料（例、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム）を添加することが好ましい。

支持体上に設けられる受像層には、多孔質材料や水性バインダーが含有される。また、受像層には顔料を含むのが好ましく、顔料としては、白色顔料が好ましい。白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレイ、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。特に好ましくは、多孔性の白色無機顔料がよく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法（気相法）によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能である。

上記顔料を受像層に含有する記録紙としては、具体的には、特開平10-81064号、同10-119423号、同10-157277号、同10-217601号、同10-348409号、特開2001-138621号、同2000-43401号、同2000-211235号、同2000-309157号、同2001-96897号、同2001-138627号、特開平11-91242号、同8-2087号、同8-2090号、同8-2091号、同8-2093号、同8-174992号、同11-192777号、特開2001-301314号などに開示されたものを用いることができる。

受像層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキシサイド、ポリアルキレンオキシサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独または2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、受像層の耐剥離性の点で好適である。

受像層は、顔料及び水性バインダーの他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、耐ガス性向上

剤、界面活性剤、硬膜剤その他の添加剤を含有することができる。

受像層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。

ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212~215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される

耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド等が挙げられる。これらのカチオン樹脂の含有量は、受像層の全固形分に対して1~15質量%が好ましく、特に3~10質量%であることが好ましい。

耐光性向上剤、耐ガス性向上剤としては、フェノール化合物、ヒンダードフェノール化合物、チオエーテル化合物、チオ尿素化合物、チオシアン酸化合物、アミン化合物、ヒンダードアミン化合物、TEMPO化合物、ヒドラジン化合物、ヒドラジド化合物、アミジン化合物、ビニル基含有化合物、エステル化合物、アミド化合物、エーテル化合物、アルコール化合物、スルフィン酸化合物、糖類、水溶性還元性化合物、有機酸、無機酸、ヒドロキシ基含有有機酸、ベンゾトリアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、トリアジン化合物、ヘテロ環化合物、水溶性金属塩、有機金属化合物、金属錯体等が挙げられる。

これらの具体的な化合物例としては、特開平10-182621号、特開2001-260519号、特開2000-260519号、特公平4-34953号、特公平4-34513号、特公平4-34512号、特開平11-170686号、特開昭60-67190号、特開平7-276808号、特開2000-94829号、特表平8-512258号、特開平11-321090号等に記載のものが挙げられる。

界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。

界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例、フッ素油）および固体状フッ素化合物樹脂（例、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8~17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。

硬膜剤としては特開平1-161236号公報の222頁、特開平9-263036号、特開平10-119423号、特開2001-310547号、に記載されている材料等を用いることが出来る。

その他の受像層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。尚、受像層は1層でも2層でもよい。

記録紙及び記録フィルムには、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が挙げられる。

バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、珪藻土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層（バック層を含む）には、ポリマー微粒子分散物を添加してもよい。ポリマー微粒子分散物は、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマー微粒子分散物については、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマー微粒子分散物を媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマー微粒子分散物をバック層に添加しても、カールを防止できる。

本発明では、インクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、 piezo素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット（バブルジェット）方式等に用いられる。

インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や、無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

(実施例)

以下、本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

粘度の例：(実施例 1～3)

(実施例 1)

下記の成分に脱イオン水を加え 1 リッターとした後、30～40℃で加熱しながら 1 時間攪拌した。その後 KOH 10mol/l にて pH=9 に調製し、グリセリン、水にて粘度 6 mPa・sec に微調節し、平均孔径 0.25 μ m のマイクロフィルターで減圧濾過しライトシアン用インク液を調製した。

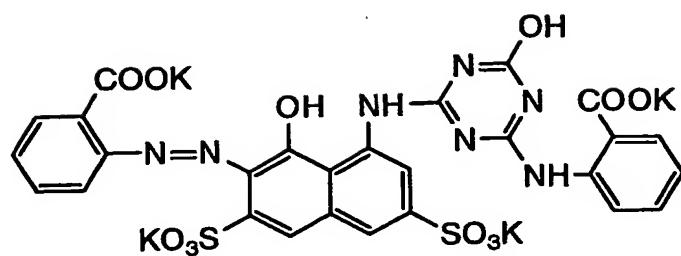
本発明のシアン色素 (例示化合物 154)	17.5g/L
ジエチレングリコール	164g/L
グリセリン	123g/L
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	119g/L
トリエタノールアミン	6.5g/L
ベンゾトリアゾール	0.07g/L
PROXEL XL2	3.5g/L
界面活性剤 (w-1)	10g/L

さらに色素種添加物を変更し、グリセリン量、水量で微調整し粘度を 6mPa・sec に揃えた、シアンインク、ライトマゼンタインク、マゼンタインク、イエローインク、ブラックインクを調製し、表 1 に示すインクセット 101 を作成した。

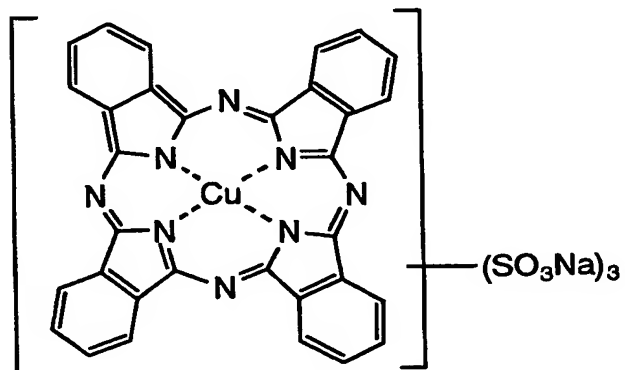
表 1

	ライトシアソ	シアソ	ライトマゼンタ	マゼンタ	イエロー	ブラック
染料(g/l)	154 17.5	154 68.0	A-1 10.2	A-1 30.8	A- 4 28.0	A- 5 20.0 A- 6 39.0 A- 7 17.0 A- 3 20.0
ジエチレングリコール(g/l)	164	107	150	110	160	20
尿素(g/l)	—	—	37	46	—	—
ケリセリン(g/l)	123	110	130	160	150	120
トリエチレングリコールモノブチルエーテル(g/l)	119	127	130	140	130	—
ジエチレングリコールモノブチルエーテル(g/l)	—	—	—	—	—	230
2-ヒドロキシトロン(g/l)	—	20	40	—	—	80
界面活性剤(g/l)	10	10	6	12	3	5
トリエタノールアミン(g/l)	6.5	10	7	7	1	18
ベンゾトリアゾール(g/l)	0.07	0.09	0.07	0.08	0.06	0.08
Proxel XL2 (g/l)	1.0	4.0	5.0	4.5	3	4
脱イオン水を加え、1リッターとする。						

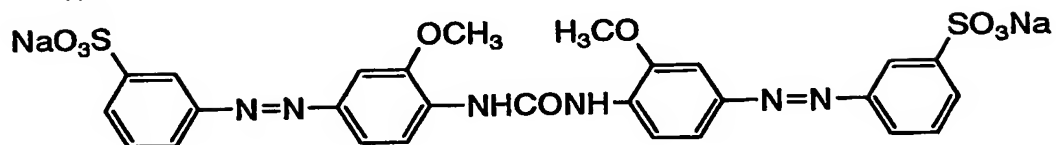
A-1



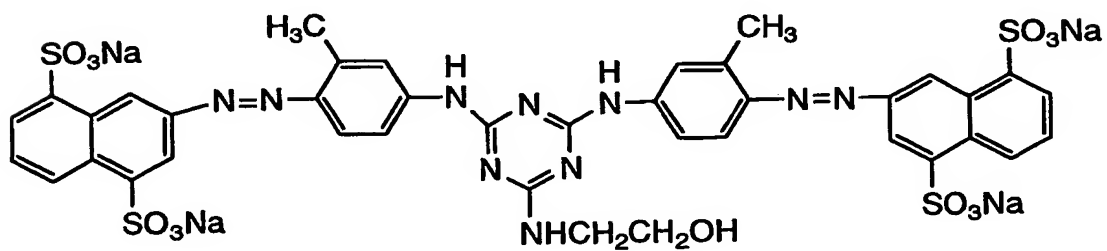
A-2



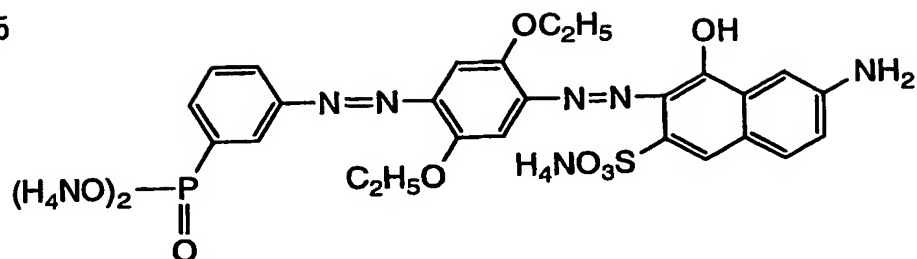
A-3



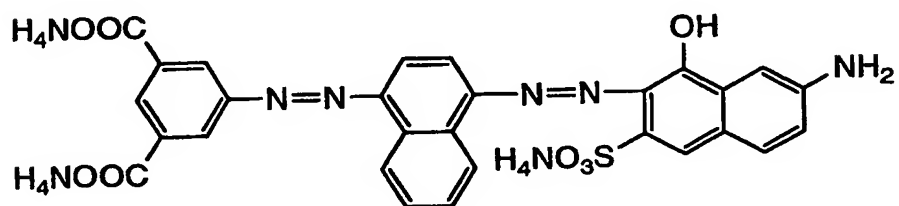
A-4



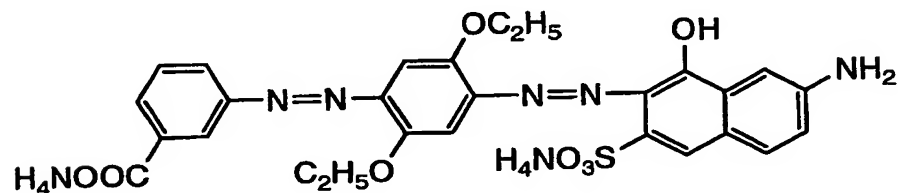
A-5



A-6

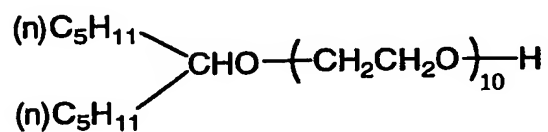


A-7



界面活性剤として下記のW-1を使用した。

(W-1)



次にインクセット101のライトシアン、シアンインクについて色素種、粘度をグリセリン、水で表2に従うように変更し、インクセット102-109を作成した。なお、インクセット102-109のライトマゼンタインク、マゼンタインク、イエローインク、ブラックインクは、色素種と粘度が101と同様のものを使用した。

表2

インク セット		ライトシアン	シアン	備考
101	染料 粘度	154 6mPa・sec	154 6mPa・sec	本発明
102	染料 粘度	154 6mPa・sec	154 5mPa・sec	本発明
103	染料 粘度	154 4mPa・sec	154 6mPa・sec	本発明
104	染料 粘度	154 10mPa・sec	154 6mPa・sec	本発明
105	染料 粘度	154 5mPa・sec	154 10mPa・sec	本発明
106	染料 粘度	154 30mPa・sec	154 4mPa・sec	比較
107	染料 粘度	154 30mPa・sec	154 30mPa・sec	比較
108	染料 粘度	154 0.8mPa・sec	154 0.8mPa・sec	比較
109	染料 粘度	A-2 6mPa・sec	A-2 6mPa・sec	比較

次にこれらのインクセット101～109をインクジェットプリンターPM800C (EPSON社製) のカートリッジに詰め、同機にて富士写真フイルム製

インクジェットペーパーフォト光沢紙EXに画像を印刷し、以下の評価を行った。

「印刷性能①」の評価はカートリッジをプリンターにセットし全ノズルのからのインクの突出を確認した後、A4 20枚出力し、印字の乱れを評価した。

A：印刷開始から終了まで印字の乱れ無し

B：印字の乱れのある出力が発生する

C：印刷開始から終了まで印字の乱れあり

「印刷性能②」はカートリッジを60℃にて2日放置した後、印刷性能①と同様の方法にて印字の乱れを評価した。

「乾燥性」は印刷直後に、指で触ったときの汚れを目視にて評価した。

細線の滲みについては、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの細線パターンを印字し目視にて「細線の滲み①」の評価を行った。ブラックについてはマゼンタインクをベタに印字した後、ブラックの細線を印字し、2色の接触による「細線の滲み②」の評価も行った。

「耐水性」については得られた画像を10秒間脱イオン水に浸せきした後、画像のにじみを評価した。

画像保存性については、シアンのベタ画像印字サンプルを作成し、以下の評価を行った。

「光堅牢性」は印字直後の画像濃度 C_i を反射濃度計（X-R i t e 3 1 0 T R）にて測定した後、アトラス社製ウェザーメーターを用い画像にキセノン光（8万5千ルクス）を7日照射した後、再び画像濃度 C_f を測定し色素残存率 $C_i/C_f \times 100$ を求め評価を行った。色素残存率について反射濃度が1, 1.5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも色素残存率が85%以上の場合をA、2点が85%未満の場合をB、全ての濃度で85%未満の場合をCとした。

「熱堅牢性」については、70～80%RHの条件下に7日間に試料を保存する前後での濃度を、反射濃度計（X-R i t e 3 1 0 T R）にて測定し色素残存率を求め評価した。色素残存率について反射濃度が1, 1.5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも色素残存率が90%以上の場合をA、2点が90%未満の場合をB、全ての濃度で90%未満の場合をCとした。

「耐オゾン性」については、外気を取り入れ80℃に加熱した条件下に7日間試料を保存する前後での濃度を反射濃度計（X-R i t e 3 1 0 T R）にて測定し色素残存率を求め評価した。色素残存率について反射濃度が1, 1.5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも色素残存率が90%以上の場合をA、2点が90%未満の場合をB、全ての濃度で90%未満の場合をCとした。

得られた結果を表3、表4に示す。

表 3

インク セット	印字性能 1	印字性能 2	乾燥性	細線の しみ 1	細線の しみ 2	耐水性
101	A	A	○	○	○	○
102	A	A	○	○	○	○
103	A	A	○	○	○	○
104	A	A	○	○	○	○
105	A	A	○	○	○	○
106	B	A	○	○	○	○
107	C	A	×	○	○	△
108	C	C	○	×	△	○
109	A	B	○	○	○	○

表 4

インク セット	光堅牢性	熱堅牢性	ガス耐性	備考
101	A	A	A	本発明
102	A	A	A	本発明
103	A	A	A	本発明
104	A	A	A	本発明
105	A	A	A	本発明
106	A	A	A	比較
107	A	A	A	比較
108	A	A	A	比較
109	B	B	C	比較

本発明のインクを用いた場合、印字性能①及び②が優れていることから、優れた吐出安定性を得られることが分かる。耐水性、光および熱堅牢性についても良好な性能を示すことが分かる。また、本発明のインクは細線を出力する際にもじみがなく良好な性能を示している。

尚、本発明において使用する受像紙をEPSON社製PM写真用紙、キャノン社製PR101に変更した場合でも上記結果と同様の効果が見られる。

(実施例2)

実施例1で作製した同じインクを、インクジェットプリンターBJ-F850(CANON社製)のカートリッジに詰め、同機にて画像を富士写真フィルム製インクジェットペーパーフォト光沢紙EXにプリントし、実施例1と同様な評価を行ったところ、実施例1と同様な結果が得られた。また受像紙がEPSON社製PM写真用紙、キャノン社製PR101の場合でも同様の効果が見られた。

(実施例3)

染料(例示化合物189)7g、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム4gを高沸点有機溶媒(s-1)6g、高沸点有機溶媒(s-2)10g、及び酢酸エチル50ml中に70℃にて溶解させた。この溶液に500mlの脱イオン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒分散物を作製した。

次にこの粗粒分散物を、マイクロフルイダイザー(MICROFLUIDEXINC)にて60MPaの圧力で5回通過させることで微粒子化を行った。更に出来あがった乳化物をロータリーエバポレーターにて酢酸エチルの臭気が無くなるまで脱溶媒を行った。

こうして得られた油性染料の微細乳化物に、ジエチレングリコール140g、グリセリン64g、界面活性剤(w-1)13g、及び尿素等の添加剤を加えた後、脱イオン水900mlを加え、KOH10mol/lにてpH=9に調整し、グリセリン量、水量により粘度を調整し表16に従うライトシアンインクを作製した。得られた乳化分散インクの体積平均粒子サイズをマイクロトラックUPA(日機装株式会社)を用いて測定したところ58nmであった。

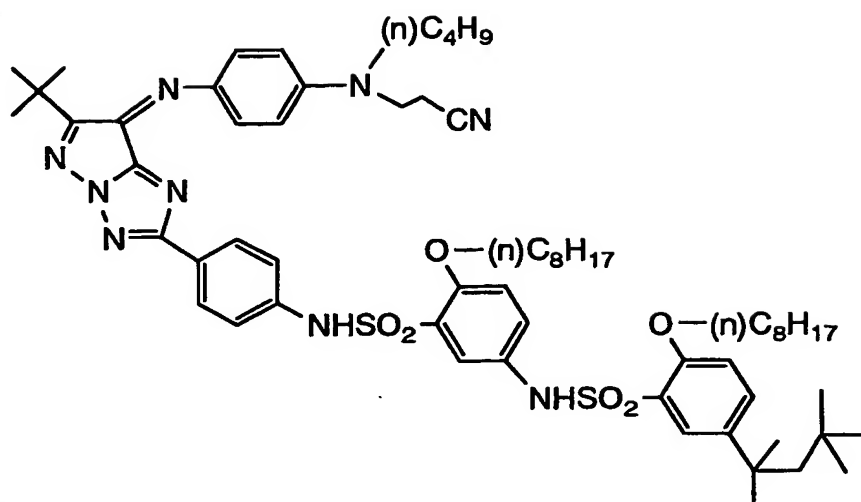
さらに使用する染料種、高沸点有機溶媒を変更し、表5に示すインクセット201のマゼンタインク、ライトマゼンタインク、シアンインク、イエローインク、ブラックインク

を作成した。

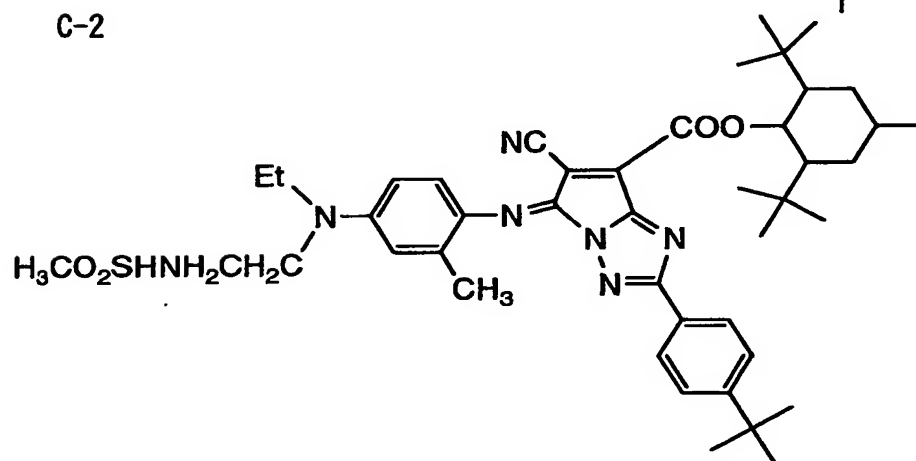
表 5

	ライトシアン		シアン	ライトマゼンタ		マゼンタ	イエロー	ブラック
染料(g/l)	189	7.0	189	5.0	20.0	28.0		C-2 19.0 M-1 10.0 Y-3 14.0
高沸点有機溶媒 (g/l)	S-1 6.0 S-2 10.0		25.0 45.0	4.0 6.0 0	14.0 25.0 0	20.0 35.0		30.0 53.0
ジエチルアルコール酸 ナトリウム (g/l)	4.0		30.0	6.2	23.0	35.0		52.0
ジエチルグリコール(g/l)	140		140	130	140	130		120
尿素(g/l)	46.0		46.0	46.0	46.0	46.0		46.0
グリセリン(g/l)	64.0		64.0	64.0	64.0	64.0		64.0
トリエタノールアミン(g/l)	10		10	10	10	10		10
ベンゾトリアゾール(g/l)	0.08		0.08	0.08	0.08	0.08		0.08
界面活性剤 W-1 (g/l)	13		13	13	13	13		13
Proxel XL2 (g/l)	3.5		3.5	3.5	3.5	3.5		3.5
脱イオン水を加え、1リッターとする。								
体積平均粒子 サイズ	58nm		65nm	50nm	55nm	60nm		70nm

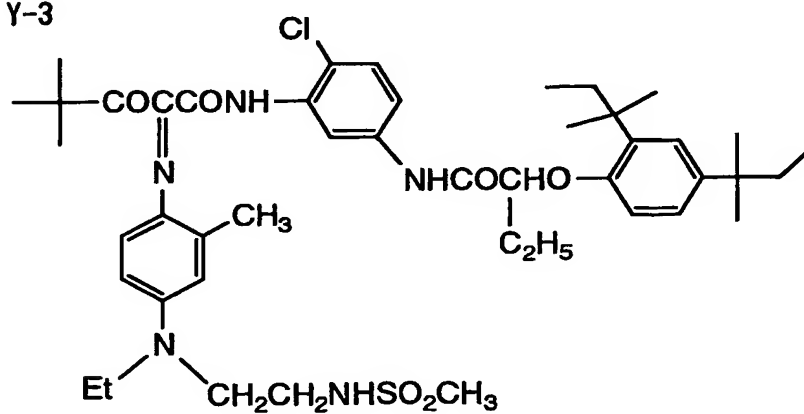
M-1



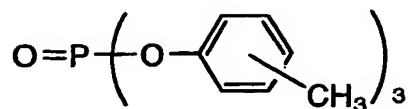
C-2



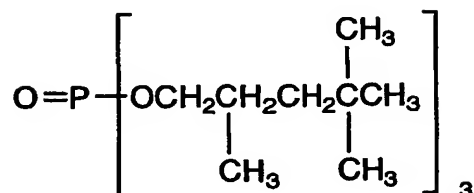
Y-3



S-1



S-2



同様にマゼンタインク、ライトマゼンタインク、イエローインク、ブラックインクの処方を変更せずに表17に従ってインクセット202～208を作成した。

本発明の化合物の添加量は全て2.0質量%になるようにした。

さらに、染料種をC-2に変更した以外はインクセット201と同処方と比較例のインクセット209を作成した。次にこれらのインクセット201～209をインクジェットプリンターPM770C（EPSON社製）のカートリッジに詰め、同機にて富士写真フイルム製 インクジェットペーパーフォト光沢紙EXに画像を印刷し、実施例1と同様な評価を行った。得られた結果を表6に示す。

表6

インク セット	染料	粘度 mPa・sec	吐出 安定 性	光 堅牢性	ガス 耐性	耐水性	細線の しみ①	細線の しみ②	備考
201	189	5	A	A	A	A	○	○	本発明
202	189	3	A	A	A	A	○	○	本発明
203	189	10	A	A	A	A	○	○	本発明
204	182	4	A	A	A	A	○	○	本発明
205	180	4	A	A	A	A	○	○	本発明
206	187	5	A	A	A	A	○	○	本発明
207	189	30	B	A	A	A	○	○	比較
208	189	0.8	C	A	A	A	×	△	比較
209	C-2	5	A	A	B	A	○	○	比較

本発明のインクは吐出安定性に優れており、耐候性（光および熱堅牢性、耐オゾン性）、耐水性のいずれも良好であり、細線のしみのない記録画像を得られることが分かる。

伝導度の例：
実施例4

下記の成分に脱イオン水を加え１リッターとした後、３０～４０℃で加熱しながら１時間攪拌した。その後水酸化カリウムを用いてｐＨを７．６に調製し、平均孔径０．２５μｍのミクロフィルターで減圧濾過してライトシアン用インク液を調製した。

(ライトシアン用インク液成分)

本発明のシアン色素（例示化合物１５４）	17.5g/l
ジエチレングリコール	150g/l
尿素	37g/l
グリセリン	130g/l
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	130g/l
トリエタノールアミン	6.9g/l
ベンゾトリアゾール	0.08g/l
PROXEL XL2	3.5g/l
サーフィノールSTG	10g/l

さらに上記処方でシアン色素（例示化合物１５４）を６８ｇに増量したシアン用インク液を調製した。これらのシアンインク、ライトシアンインクの伝導度を溶剂量（グリセリン・トリエチレングリコールモノブチルエーテル・ジエチレングリコール）および塩化リチウムを用いて調節したインク（インクＮｏ．１０１～１０６）、エプソン社PM-950Cのシアンインク、ライトシアンインクの伝導度を調節したインク（インクＮｏ．１０７～１０９）を作製した。表７に各インクの伝導度を示す。

表 7

インクNo.	ライトシアンインク 伝導度(S/m)	シアンインク 伝導度(S/m)
101(比較)	0.009	0.009
102(発明)	0.027	0.026
103(発明)	0.452	0.542
104(発明)	0.886	0.941
105(発明)	1.23	1.11
106(比較)	11.6	12.3
107(比較)	0.319	0.432
108(比較)	0.852	0.839
109(比較)	1.01	1.33
110(比較)	12.5	11.9

次にこれらのインクＮｏ．１０１～１１０をインクジェットプリンターPM770C（EPSON社製）のカートリッジのシアン・ライトシアン部に詰め、同機にて富士写真フイルム（株）製インクジェットペーパーフォト光沢紙EXに画像を印刷し、吐出安定性と画像保存性の評価を行った。

吐出安定性については、以下の印刷性能①、②の評価を行った。

１）印刷性能①はカートリッジをプリンターにセットし全ノズルからのインクの突出を確認した後、A4 20枚出力し、印字の乱れを評価した。

A：印刷開始から終了まで印字の乱れ無し

B：印字の乱れのある出力が発生する

C：印刷開始から終了まで印字の乱れあり

2) 印刷性能②はカートリッジを60℃にて2日放置した後、印刷性能①と同様の方法にて印字の乱れを評価した。

画像保存性については、シアンのベタ画像印字サンプルを作成し、以下の評価を行った。

(1)光堅牢性：

印字直後の画像濃度CiをX-rite 310にて測定した後、アトラス社製ウェザーメーターを用い画像にキセノン光（8万5千ルクス）を10日照射した後、再び画像濃度Cfを測定し染料残存率 $[Cf/Ci] \times 100$ を求め評価を行った。染料残存率について反射濃度が1, 1.5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも染料残存率が70%以上の場合をA、2点が70%未満の場合をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとした。

(2)熱堅牢性：

80℃70%RHの条件下に10日間、試料を保存した前後での濃度を、X-rite 310にて測定し染料残存率を求め評価した。染料残存率について反射濃度が1, 1.5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも染料残存率が90%以上の場合をA、2点が90%未満の場合をB、全ての濃度で90%未満の場合をC、変色などが認められた場合をDとした。

(3)耐オゾン性：

前記画像を形成したフォト光沢紙を、オゾンガス濃度が0.5ppmに設定されたボックス内に7日間放置し、オゾンガス下放置前後の画像濃度を反射濃度計（X-Rite 310TR）を用いて測定し、色素残存率として評価した。なお、前記反射濃度は、1, 1.5および2.0の3点で測定した。ボックス内のオゾンガス濃度は、APPLICS製オゾンガスモニター（モデル：OZG-EM-01）を用いて設定した。

何れの濃度でも色素残存率が80%以上の場合をA、1または2点が80%未満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

得られた結果を表8に示す。

表 8

インクNo.	印刷性能 ①	印刷性能 ②	光堅牢性	熱堅牢性	オゾン堅牢性
101(比較)	B	B	A	D	A
102(発明)	A	A	A	A	A
103(発明)	A	A	A	A	A
104(発明)	A	A	A	A	A
105(発明)	A	A	A	A	A
106(比較)	B	B	A	D	A
107(比較)	A	A	A	A	C
108(比較)	A	A	A	A	C
109(比較)	A	A	A	A	C
110(比較)	B	B	A	A	C

表8に示されている結果から、以下のことが明らかである。

本発明のインクジェット記録用インクは、吐出安定性が良好で、耐候性（光、熱、およびオ

ゾン堅牢性)のいずれにも優れており、インク液伝導度の効果が顕著であり、特に熱堅牢性に大きな影響を与えている。

粘度変化率、表面張力変化率の例：実施例5～6

実施例5

(インク液の調整)

下記の成分に脱イオン水を加え1リッターとした後、30～40℃で加熱しながら1時間攪拌溶解した。その後、平均孔径0.25 μ mのマイクロフィルターで減圧濾過しライトシアン用インク液を調製した。

(ライトシアン用インク液の成分)

シアン染料 [化合物No 154]	17.5 g
ジエチレングリコール	167.0 g
グリセリン	164.0 g
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	125.0 g
トリエタノールアミン	6.5 g
ベンゾトリアゾール	0.07 g
PROXEL XL2 [ゼネカ社]	3.5 g
界面活性剤 (w-1)	10 g

染料種、添加剤を変えることにより、シアンインク、マゼンタインク、ライトマゼンタインク、シアンインク、イエローインク、ダークイエローインク、ブラックインクを調整し、表9に示すインクセット101を作成した。

インクの粘度は、振動式VM-100A-L型(山一電機)にて測定した。また、静的表面張力については、自動表面張力計CBVP-A3型(協和界面科学株式会社)にて測定した。以上の測定値を用いて上記に記載した式により25℃に対する10℃の粘度と表面張力の変化率を算出した。

また、インクセット101のシアンとライトシアンの、粘度の温度依存性及び表面張力の温度依存性について示した図をそれぞれ図1及び図2に示す。

表9

	ライトシアン	シアン	ライトマゼンタ	マゼンタ	イエロ-	ターキーイエロ-	ブラック
染料(g/l)	154 17.5	154 68.0	A-1 10.2	A-1 30.8	A-3 14.0 A-4 14.0	A-3 10.0 A-4 10.0 A-2 13.0	A-5 20.0 A-6 39.0 A-7 17.0 A-3 20.0
ジエチレングリコール(g/l)	167	110	47	76	85	—	20
尿素(g/l)	—	—	37	46	—	—	—
グリセリン(g/l)	164	148	198	150	154	147	120
トリエチレングリコールモノフェニルエーテル(g/l)	125	132	105	107	130	127	—
ジエチレングリコールモノフェニルエーテル(g/l)	—	—	—	—	—	—	230
2-ヒドロリトニン(g/l)	—	20	40	—	—	—	80
界面活性剤(g/l)	10	10	6	12	3	3	5
トリエタノールアミン(g/l)	6.5	10	7	7	1	1	18
ベンゾトリアゾール(g/l)	0.07	0.09	0.07	0.08	0.06	0.08	0.08
Proxel XL2(g/l)	3.5	4.0	5.0	4.5	3	5	4
25℃に対する10℃の 粘度変化率	180	183	190	188	183	188	192
表面張力	107	105	108	105	106	109	108
脱イオン水を加え、1リッターとする。							

次に、上記インクセット101のライトシアンインクとシアンインクについて色素種を変更し、水混和性有機溶剤および界面活性剤の添加量によって、25℃に対する10℃の粘度及び表面張力の変化率を下記の表10に記載されるように変更した以外は、同様にし

て、インクセット102～106を作成した。

表10

インク セット	色素		粘度の 変化率	静的 表面張力 変化率	備考
101	ライトシアン シアン	154 154	180 183	107 105	本発明
102	ライトシアン シアン	154 154	157 155	106 108	本発明
103	ライトシアン シアン	108 108	177 169	107 106	本発明
104	ライトシアン シアン	154 154	260 255	109 108	比較
105	ライトシアン シアン	154 154	265 262	135 132	比較
106	ライトシアン シアン	A-2 A-2	185 183	106 107	比較

(インクジェット記録)

上記にて製造したインクセット101～107を、インクジェットプリンターPM920C(セイコーエプソン株式会社製)のカートリッジに詰め、同機にて富士写真フィルム株式会社製のインクジェットペーパーフォト光沢紙EXに画像を印刷し、下記の評価を行った。その結果を表11に示す。

(1) 印刷性能1

25℃でカートリッジをプリンターにセットし、全ノズルからのインク吐出を確認した後、25℃の環境下に2時間放置後、A4の用紙にて20出力し、印字の乱れを評価した。

- A: 印刷開始から終了まで印字の乱れ無し。
- B: 印字の乱れのある出力が発生する。
- C: 印刷開始から終了まで印字の乱れあり。

(2) 印刷性能2

カートリッジを10℃にて2日放置した後、印刷性能(1)と同様の方法にて印字の乱れを評価した。

(3) 色相

画像を目視にて以下のように評価した。

- : 良好なレベル
- △: やや悪いレベル
- ×: 悪いレベル

以下の画像保存性の評価については、イエロー、マゼンタ、シアンおよびブラックの印字サンプルを作成し、以下の評価を行った。

(4) 光堅牢性

印字直後の画像濃度 C_i を反射濃度計（X-Rite 310TR）にて測定した後、アトラス社製ウェザーメーターを用い画像にキセノン光（8万5千ルクス）を7日照射した後、再び画像濃度 C_f を測定し色素残存率 $C_i/C_f \times 100$ を求め評価を行った。色素残存率について反射濃度が1, 1.5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも色素残存率が85%以上の場合をA、2点が85%未満の場合をB、全ての濃度で85%未満の場合をCとした。

（5）熱堅牢性

70～80%RHの条件下に7日間に試料を保存する前後での濃度を、反射濃度計（X-Rite 310TR）にて測定し色素残存率を求め評価した。色素残存率について反射濃度が1, 1.5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも色素残存率が90%以上の場合をA、2点が90%未満の場合をB、全ての濃度で90%未満の場合をCとした。

（6）耐オゾン性

外気を取り入れ80℃に加熱した条件下に7日間試料を保存する前後での濃度を反射濃度計（X-Rite 310TR）にて測定し色素残存率を求め評価した。色素残存率について反射濃度が1, 1.5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも色素残存率が90%以上の場合をA、2点が90%未満の場合をB、全ての濃度で90%未満の場合をCとした。

得られた結果を表11に示す。

表 1 1

インク セット	印字性能 1	印字性能 2	光 堅牢性	熱 堅牢性	耐オゾン 性	色相	備考
101	A	A	A	A	A	○	本発明
102	A	A	A	A	A	○	本発明
103	A	A	A	A	A	○	本発明
104	C	B	A	A	A	○	比較
105	C	B	A	A	A	○	比較
106	A	A	B	B	C	○	比較

表11に示される結果より、本発明のインクをインクジェット記録に用いた場合、優れた吐出安定性、堅牢性を示している。

尚、本発明において使用する受像紙をEPSON社製PM写真用紙、キャノン社製PR101に変更した場合でも上記結果と同様の効果が見られる。

（実施例6）

実施例1で作製した同じインクを、インクジェットプリンターBJ-F850（CANON社製）のカートリッジに詰め、同機にて画像を富士写真フイルム製インクジェットペーパーフォト光沢紙EXにプリントし、実施例1と同様な評価を行ったところ、実施例1と同様な結果が得られた。また受像紙がEPSON社製PM写真用紙、キャノン社製PR101の場合でも同様の効果が見られた。

上記の実施例によれば、吐出安定性が高く、得られた画像の色相および保存性に優れ、かつ高画質の画像を与えるインクジェット記録用インクおよびインクジェット記録方法が

得られる。

表面張力の例：

(実施例 7)

(インク液の調整)

下記の成分に脱イオン水を加え 1 リッターとした後、30～40℃で加熱しながら 1 時間攪拌溶解した。その後、平均孔径 0.25 μm のマイクロフィルターで減圧濾過しライトシアン用インク液を調整した。

(イトシアン用インク液の成分)

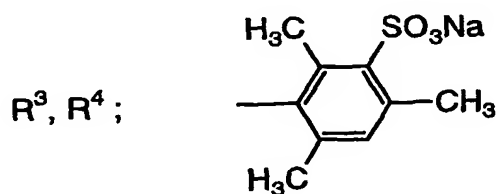
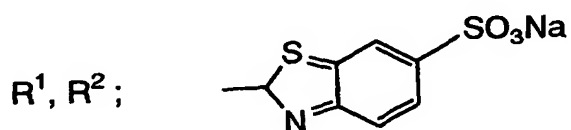
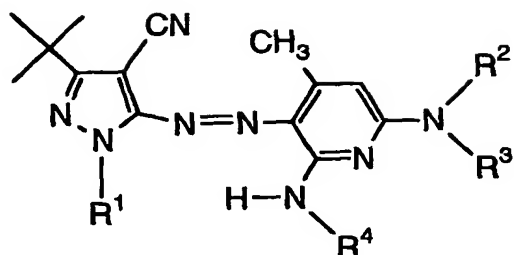
シアン染料 [化合物 No 154]	17.5 g
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	119.0 g
グリセリン	123.0 g
ジエチレングリコール	164.0 g
トリエタノールアミン	6.5 g
PROXEL XL2 [ゼネカ社]	1.0 g
ベンゾトリアゾール	0.07 g
ポリエチレングリコール (平均エチレンオキシド繰り返し数 10) の片末端は 2-ブチルオクタン酸エステル	10.0 g

染料種としてシアン染料の代わりに、マゼンタ染料 (a-36)、イエロー染料 (A-3、A-4)、ブラック染料 (A-5、A-6、A-7) を用い、添加剤を変えることにより、マゼンタインク、ライトマゼンタインク、シアンインク、イエローインク、ダークイエローインク、ブラックインクを調整し、表 12 に示すインクセット 101 を作成した。

表 12

	ライト マゼンタ	マゼンタ	ライトシアン	シアン	イエロー	ダーク イエロー	ブラック
染料 (g/l)	(a-36) 10.2	(a-36) 30.8	(154) 17.5	(154) 68.0	A-3 14.7 A-4 14.0	A-3 10.3 A-4 9.8 (154) 13.6	A-5 20.0 A-6 39.0 A-7 17.0 A-3 20.0
トリエチレングリコール モノブチルエーテル (g/l)	130	140	119	127	130	130	-
ジエチレングリコール モノブチルエーテル (g/l)	-	-	-	-	-	-	230
クレタリン (g/l)	130	160	123	110	150	138	120
ジエチレングリコール (g/l)	150	110	164	107	160	144	20
トリエタノールアミン (g/l)	7	7	6.5	10	1	4	18
尿素 (g/l)	37	46	-	-	-	-	-
2-ヒドロキシ (g/l)	40	-	-	20	-	-	80
PROXEL XLII (g/l)	5.0	4.5	1.0	4.0	3.0	3.0	4.0
ヘンソートリアゾール (g/l)	0.07	0.08	0.07	0.09	0.06	0.07	0.08
ポリエチレングリコール 片末端 2-ブチ ルオクタン酸エステル (g/l)	6	12	10	10	3	5	5

a-36:



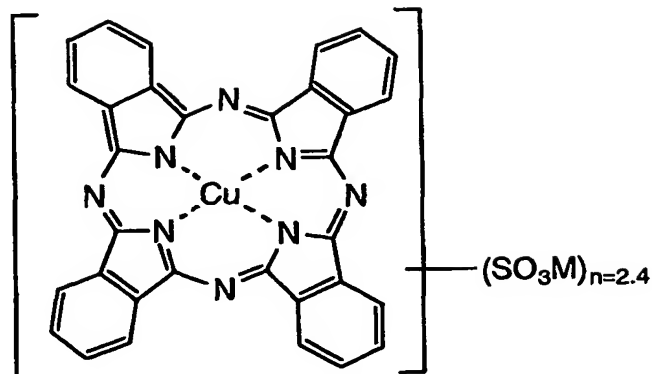
次に、上記インクセット101のライトシアンインクとシアンインクについて、染料種、表面張力調整剤である界面活性剤量、有機溶剤種および量を下記の表13に記載されるように変更した以外は、同様にして、インクセット102～107を作成した。これらのインクの静的表面張力を自動表面張力計CBVP-A3型（協和界面科学株式会社）を用いて測定した。また、動的表面張力を自動動的表面張力計BP-D3型（協和界面科学株式会社）を用いて測定した。

なお、表13中の各種溶剤の量の単位はg/lである。

表 1 3

インク セット		ライト シア	シア	静的表面 張力 ライトシア	動的表面 張力 ライトシア	静的表面 張力 シア	動的表面 張力 シア	備考
101	・ 染料 ・ 界面活性剤 ・ ジエチレングリコール ・ ケリセリン ・ トリエチレングリコール モノブチルエーテル	(154) 10 164 123 119	(154) 10 107 110 127	32.5mN/m	33.9mN/m	32.6mN/m	33.4mN/m	本発明
102	・ 染料 ・ 界面活性剤 ・ ジエチレングリコール ・ ケリセリン ・ トリエチレングリコール モノブチルエーテル	(154) 10 30 5 50	(154) 10 35 8 47	32.9	34.9	32.4	33.3	本発明
103	・ 染料 ・ 界面活性剤 ・ ジエチレングリコール ・ ケリセリン ・ トリエチレングリコール モノブチルエーテル	(154) 10 30 5 -	(154) 10 35 8 -	33.1	35.2	32.0	32.5	本発明
104	・ 染料 ・ 界面活性剤 ・ ジエチレングリコール ・ ケリセリン ・ トリエチレングリコール モノブチルエーテル	(154) 10 150 130 130	(154) 10 110 130 140	36.7	37.8	37.4	37.4	本発明
105	・ 染料 ・ 界面活性剤 ・ ジエチレングリコール ・ ケリセリン ・ トリエチレングリコール モノブチルエーテル	(154) - 30 5 -	(154) - 35 8 -	51.2	50.4	51.5	50.7	比較
106	・ 染料 ・ 界面活性剤 ・ ジエチレングリコール ・ ケリセリン ・ トリエチレングリコール モノブチルエーテル	(154) 10 150 130 160	(154) 10 110 130 170	23.4	23.9	23.7	23.7	比較
107	・ 染料 ・ 界面活性剤 ・ ジエチレングリコール ・ ケリセリン ・ トリエチレングリコール モノブチルエーテル	(191) 10 164 123 119	(191) 10 107 110 127	32.2	33.6	32.0	32.8	比較

(191)



(インクジェット記録)

上記にて製造したインクセット101～107を、インクジェットプリンターPM920C（セイコーエプソン株式会社製）のカートリッジに詰め、同機にて富士写真フィルム株式会社製のインクジェットペーパーフォト光沢紙EXに画像を印刷し、下記の評価を行った。その結果を表14と表15に示す。

(1) 印刷性能①

カートリッジをプリンターにセットし全ノズルからのインク吐出を確認した後、A4の用紙にて20出力し、印字の乱れを評価した。

- A：印刷開始から終了まで印字の乱れ無し。
- B：印字の乱れのある出力が発生する。
- C：印刷開始から終了まで印字の乱れあり。

(2) 印刷性能②

カートリッジを60℃にて2日放置した後、印刷性能(1)と同様の方法にて印字の乱れを評価した。

(3) 乾燥性

印刷直後に、指で触った時の汚れを目視にて評価した。

(4) 細線のしみ①

イエロー、マゼンタ、シアンおよびブラックの細線パターンを印字し目視にて評価①を行った。評価は次の基準で行った。

- ：良好
- △：わずかにじむ。
- ×：にじむ。

(5) 細線のしみ②

シアンインクをベタに印字した後、ブラックの細線を印字し、二色の接触によるしみの評価を行った。

(6) 耐水性

得られた画像を5秒間脱イオン水に浸漬した後、画像のしみを評価した。

画像保存性については、イエロー、マゼンタ、シアンおよびブラックの印字サンプルを作成し、以下の評価を行った。

(7) 光堅牢性

印字直後の画像濃度 C_i を X-rite 310 にて測定した後、アトラス社製ウェザーメーターを用い画像にキセノン光（8万5千ルクス）を6日照射した後、再び画像濃度 C_f を測定し、染料残存率 $[C_i / C_f] \times 100$ を求め評価を行った。染料残存率について反射濃度が1、1.5、2の3点にて評価し、いずれの濃度でも染料残存率が80%以上の場合をA、2点が80%未満の場合をB、全ての濃度で80%未満の場合をCとした。

(8) 湿熱堅牢性

80～70%RHの条件下に5日間試料を保存する前後での濃度を、X-rite 310 にて測定し染料残存率を求め評価を行った。染料残存率については反射濃度が1、1.5、2の3点にて評価し、いずれの濃度でも染料残存率が90%以上の場合をA、2点が90%未満の場合をB、全ての濃度で90%未満の場合をCとした。

表 1 4

インセット	印字性能①	印字性能②	乾燥性	細線のしみ①	細線のしみ②	耐水性
101	A	A	○	○	○	○
102	A	A	○	○	○	○
103	A	A	○	○	○	○
104	A	A	○	△	△	○
105	B	C	○	×	×	○
106	C	C	○	×	×	○
107	A	A	○	○	○	○

表 1 5

インセット	光堅牢性				湿熱堅牢性			
	イエロー	マゼンタ	シアン	ブラック	イエロー	マゼンタ	シアン	ブラック
101	A	A	A	A	A	A	A	A
102	A	A	A	A	A	A	A	A
103	A	A	A	A	A	A	A	A
104	A	A	A	A	A	A	A	A
105	A	A	A	A	A	A	A	A
106	A	A	A	A	A	A	A	A
107	A	A	B	A	A	A	A	A

表 1 4、表 1 5 に示される結果から以下のことが明らかである。

本発明のインクをインクジェット記録に用いた場合、優れた吐出安定性を得られる。記録された画像は、耐水性、堅牢性において優れた性能を示す。また、本発明のインクを用いると細線を出力する際にしみがなく、優れた画像が得られる。

さらに、上記実施例において使用した受像紙をセイコーエプソン株式会社製のPM写真用紙、キャノン社製のPR101に変更した場合でも、上記結果と同様の効果が見られた。

上記の実施例によれば、吐出安定性が高く、得られた画像の色相および保存性（耐候性、耐水性）に優れ、かつ高画質の画像を与えるインクジェット記録用インクおよびインクジェット記録方法が提供される。

音波振動の例：

（実施例8）

（インク液の調製）

シアン染料〔154〕17.5gに脱イオン水150ccを加え、超音波洗浄器（BRANSON製2510J-DTH型、42kHz 125W）を用いて音波振動を加えながら染料を10分攪拌溶解した（第1工程）。この染料溶液に下記の成分を加え、さらに脱イオン水を加えて1リッターとした後、30～40℃で加熱しながら1時間攪拌混合した（第2工程）。その後、平均孔径0.25μmのマイクロフィルターで減圧濾過しライトシアン用インク液を調製した。

トリエチレングリコールモノブチルエーテル	119.0g
グリセリン	123.0g
ジエチレングリコール	164.0g
トリエタノールアミン	6.5g
PROXEL XL2〔ゼネカ社〕	1.0g
ベンゾトリアゾール	0.07g
界面活性剤	6.0g

（ポリエチレングリコール（平均エチレンオキシド繰り返し数10）の片末端2-ブチルオクタン酸エステル）

シアン色素〔154〕68.0gに脱イオン水500ccを加え、上記超音波洗浄器を用いて音波振動を加えながら染料を10分攪拌溶解した。この染料溶液に下記の成分を加え、さらに脱イオン水を加えて1リッターとした後、30～40℃で加熱しながら1時間攪拌混合した。その後、平均孔径0.25μmのマイクロフィルターで減圧濾過しシアン用インク液を調製した。

トリエチレングリコールモノブチルエーテル	127.0g
グリセリン	110.0g
ジエチレングリコール	107.0g
トリエタノールアミン	10.0g
PROXEL XL2〔ゼネカ社〕	4.0g
ベンゾトリアゾール	0.09g
界面活性剤	10.0g

（ポリエチレングリコール（平均エチレンオキシド繰り返し数10）の片末端2-ブチルオクタン酸エステル）

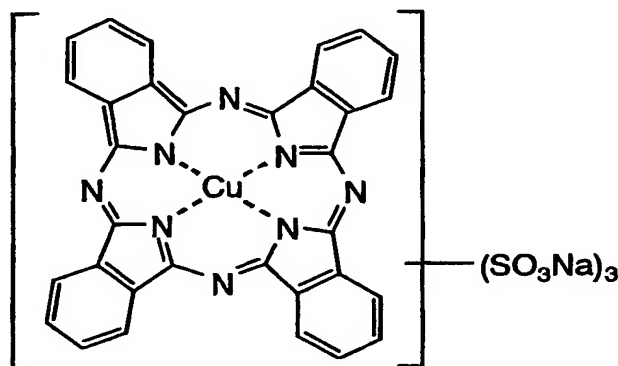
(実施例 9)

シアン染料に脱イオン水を加え、1時間攪拌溶解する際に音波振動を加えず、染料水溶液に残余の成分を加えて30～40℃で加熱しながら30分間攪拌混合する際に超音波洗浄器を用いて音波振動を加えた以外は、すべて実施例1と同様にしてライトシアン用インク液、シアン用インク液を調製した。

(比較例 1)

シアン染料として(C-1)を使用した以外は、すべて実施例8と同様にして、ライトシアン用インク液、シアン用インク液を調製した。

C-1



(比較例 2)

インク液を調製する際に音波振動を一切加えなかった以外は、すべて実施例8と同様にして、ライトシアン用インク液、シアン用インク液を調製した。

(実施例 10)

比較例2と同様にしてインク液を調液した後、インク液に超音波洗浄器を用いて音波振動を1時間加えて、ライトシアン用インク液、シアン用インク液を調製した。

(インクジェット記録)

上記にて製造したライトシアン用インク、シアン用インクを、インクジェットプリンターPM920C(セイコーエプソン株式会社製)のカートリッジに詰め、同機にて富士写真フイルム株式会社製のインクジェットペーパーフォト光沢紙EXに画像を印刷し、下記の評価を行った。その結果を表16に示す。

(1) 吐出安定性については、カートリッジをプリンターにセットしノズルからのインクの連続吐出試験を行い、吐出安定性を評価した。

○: 安定。

△: やや不安定。

×: 不安定。

(2) 画像保存性については、シアンのベタ画像印字サンプルを作成し、以下の評価を行った。

光堅牢性は印字直後の画像濃度 C_i を反射濃度計 (X-Rite 310 TR) にて測定した後、アトラス社製ウェザーメーターを用い画像にキセノン光 (8万5千ルクス) を6日照射した後、再び画像濃度 C_f を測定し染料残存率 ($100 \times C_f / C_i$) を求め評価を行った。染料残存率について反射濃度が1, 1.5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも色素残存率が80%以上の場合をA、2点が80%未満の場合をB、全ての濃度で80%未満の場合をCとした。

熱堅牢性については、80℃、70%RHの条件下に5日間に試料を保存する前後での濃度を、反射濃度計 (X-Rite 310 TR) にて測定し色素残存率を求め評価した。色素残存率について反射濃度が1, 1.5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも色素残存率が90%以上の場合をA、2点が90%未満の場合をB、全ての濃度で90%未満の場合をCとした。

耐オゾン性については、外気を取り入れ80℃に加熱した条件下に7日間試料を保存する前後での濃度を反射濃度計 (X-Rite 310 TR) にて測定し色素残存率を求め評価した。色素残存率について反射濃度が1, 1.5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも色素残存率が90%以上の場合をA、2点が90%未満の場合をB、全ての濃度で90%未満の場合をCとした。

表 16

インク	染料	音波振動	吐出安定性	光堅牢性	熱堅牢性	耐オゾン性
実施例 8	(154)	第1工程で加える。	○	A	A	A
実施例 9	(154)	第2工程で加える。	○	A	A	A
比較例 1	(C-1)	第1工程で加える。	○	C	A	C
比較例 2	(154)	音波振動を加えない。	×	A	A	A
実施例10	(154)	インク調液後に加える。	△	A	A	A

本発明により得られたインクを用いた場合、優れた吐出安定性を得られることが分かり、堅牢性についても優れた性能を示すことが分かる。

また、本発明のインクは、比較例1と同等の色相が得られた。

また、実施例においてシアン染料 (154) に代えて一般式 (I) で表される他の水溶染料を用いて調製した本発明のインクも、実施例と同様の耐候性、吐出安定性及び色相の効果が得られた。

尚、受像紙をEPSON社製PM写真用紙、キャノン社製 PR101に変更した場合でも上記結果と同様の効果が見られた。

上記の実施例によれば、取り扱い性・臭気・安全性等の点から有利な水性インクにおいて、吐出安定性が高く、色相も良好で、耐候性や耐水性にも優れ、細線の滲みのない記録画像を得ることができるインクジェット記録用インクセットを提供することができる。

濾過、脱泡の例：

(実施例11)

(インク液の調整)

下記の成分に脱イオン水を加え 1 リッターとした後、30～40℃で加熱しながら 1 時間攪拌した。このようにしてライトシアン用インク液 (LC-101) を調製した。

〔ライトシアンインク LC-101処方〕

(固形分)

本発明のシアン色素 (154)	17.5g/l
プロキセル	3.5g/l

(液体成分)

ジエチレングリコール	150g/l
グリセリン	130g/l
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	130g/l
〔トリエタノールアミン	6.9g/l〕
サーフィノールSTG	10g/l
トリエタノールアミン (TEA)	6.9g/l
サーフィノールSTG (SW)	10g/l

さらに上記処方でシアン色素 (154) を 68g に増量したシアン用インク液 C-101 を調製した。

〔シアンインク C-101処方〕

(固形分)

本発明のシアン色素 (154)	68g/l
プロキセル	3.5g/l

(液体成分)

ジエチレングリコール	150g/l
グリセリン	130g/l
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	130g/l
トリエタノールアミン	6.9g/l
サーフィノールSTG	10g/l

これらのインクを調製後、濾過フィルターで濾過し、超音波脱泡装置で 10 分間脱泡操作を行った。

その、EPSON社製インクジェットプリンターPM-950Cのシアンインク・ライトシアンインクのカートリッジに装填し、その他の色のインクはPM-950Cのインクを用いて、マゼンタの単色画像を印字させた。受像シートは富士写真フイルム (株) 製インクジェットパーフォト光沢紙 EX に画像を印刷し、吐出安定性の評価を行った。

インク装填時に、濾過フィルターで濾過する工程、超音波脱泡装置で 10 分間脱泡操作を行う工程、ならびに工程のクリーン度を下記表 17 のように変更して、インク装填を行った。

表 17

実験番号	濾過	フィルター径	超音波脱泡	クリーン度*
101(比較例)	無	—	無	100000
102(比較例)	有	250nm	無	100000
103(本発明)	有	250nm	有	100000
104(比較例)	有	50000nm	有	100000
105(比較例)	有	50000nm	無	800
106(比較例)	有	250nm	無	800
107(比較例)	有	50000nm	有	800
108(本発明)	有	250nm	有	800
109(本発明)	有	100nm	有	800
110(本発明)	有	500nm	有	800

*:クリーン度はダスターカウンターの測定値

吐出性評価は下記ようにして行った。

(評価実験)

吐出安定性は、カートリッジをプリンターにセットし全ノズルからのインクの突出を確認した後、A 4 で 1 0 0 枚出力し、以下の基準で評価した。

A : 印刷開始から終了まで印字の乱れ無し

B : 印字の乱れのある出力が発生する

C : 印刷開始から終了まで印字の乱れあり

得られた結果を表 1 8 に示す。

表 1 8

実験番号	吐出安定性
101(比較例)	C
102(比較例)	B
103(本発明)	B
104(比較例)	C
105(比較例)	B
106(比較例)	B
107(比較例)	B
108(本発明)	A
109(本発明)	A
110(本発明)	A

表 1 8 の結果から、本発明の方法にて作製したインクを使用した系 1 0 3、1 0 8 ~ 1 1 0 は、吐出安定性が良好であること、なかでもクリーン度 1 0 0 0 以下のスペースで濾過、脱泡を行った場合には特に、吐出安定性を向上させることができることが分かる。

(発明の効果)

本発明によれば、取り扱い性・臭気・安全性等の点から有利な水性インクにおいて、吐出安定性が高く、色相も良好で、耐候性や耐水性にも優れ、高画質の記録画像を得ること

ができるインクジェット記録用インク、該インクの製造方法およびインクジェット記録方法を提供することができる。

産業上の利用可能性

本発明のインクは、インクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット（バブルジェット）方式等に用いられる。

インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれ、本発明のインクはこれらのいずれにも用いられる。

請求の範囲

1. フタロシアニン染料が水性媒体中に溶解または分散しているインクジェット記録用インクであって、

該フタロシアニン染料がその酸化電位が1.0より貴である水溶性染料であり、かつ該インクの伝導度が0.01 S/m以上10 S/m以下であることを特徴とするインクジェット記録用インク。

2. 該インクの25℃における粘度が1~20 mPa・secであることを特徴とする請求の範囲第1項記載のインクジェット記録用インク。

3. 該インクの25℃における静的表面張力が25~50 mN/mであることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項記載のインクジェット記録用インク。

4. 該インクの、25℃に対する10℃の粘度の変化率が250%以下、かつ表面張力の変化率が130%以下であることを特徴とする請求の範囲第2項または第3項記載のインクジェット記録用インク。

5. 該インクの25℃におけるpHが4以上12以下であることを特徴とする請求の範囲第1項~第4項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

6. 該インク（シアン）単色を用いて、ステータスAフィルターにおけるシアン反射濃度が0.9~1.1となるように印字した単色部位において、5 ppmのオゾン環境に24時間保存した際の色素残存率（褪色後の濃度/初期濃度×100）が60%（好ましくは80%）以上あることを特徴とする請求の範囲第1項~第5項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

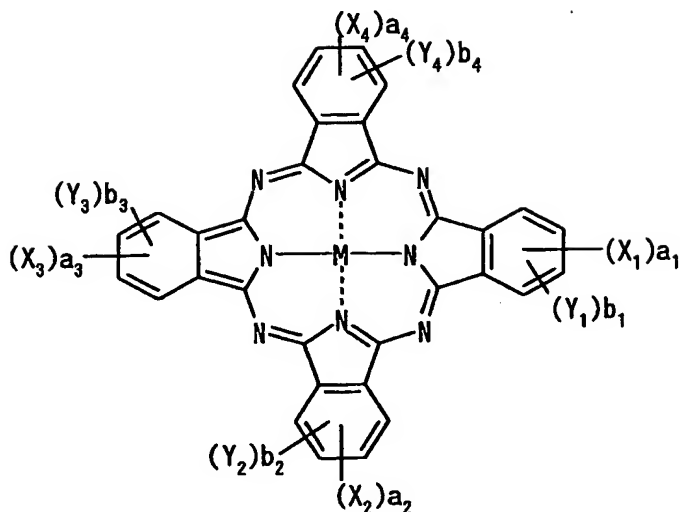
7. 該インクの、6.の条件でオゾン褪色させた後、水中に流出するCuイオン量は全染料の20%以下であることを特徴とする請求の範囲第1項~第6項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

8. 該フタロシアニン染料が該フタロシアニンのベンゼン環のβ位に電子吸引性基を有する水溶性染料であることを特徴とする請求の範囲第1項~第7項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

9. 該フタロシアニン染料が無置換のフタロシアニンのスルホン化を経由しない方法で製造された水溶性フタロシアニン染料であることを特徴とする請求の範囲第1項~第8項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

10. 該フタロシアニン染料が下記一般式（I）で表されることを特徴とする請求の範囲第1項~第9項記載のインクジェット記録用インク。

一般式（I）



上記一般式 (I) 中；

X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 は、それぞれ独立に、 $-SO-Z$ 、 $-SO_2-Z$ 、 $-SO_2NR_1R_2$ 、スルホ基、 $-CONR_1R_2$ 、または $-CO_2R_1$ を表す。

上記 Z は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換の複素環基を表す。上記 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換の複素環基を表す。なお、 Z が複数個存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 は、それぞれ独立に、一価の置換基を表す。

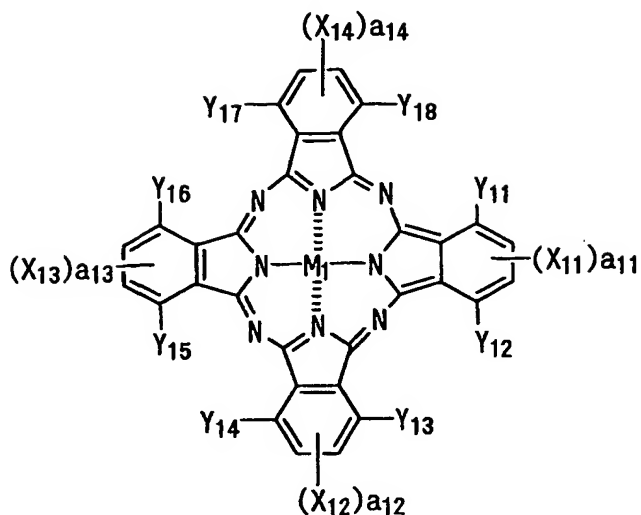
なお、 $X_1 \sim X_4$ および $Y_1 \sim Y_4$ のいずれかが複数個存在するとき、それらは、同一でも異なってもよい。

$a_1 \sim a_4$ および $b_1 \sim b_4$ は、それぞれ $X_1 \sim X_4$ および $Y_1 \sim Y_4$ の置換基数を表し、 $a_1 \sim a_4$ は、それぞれ独立に、0～4の整数であり、全てが同時に0になることはなく、 $b_1 \sim b_4$ は、それぞれ独立に、0～4の整数である。

M は、水素原子、金属原子またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物である。

11. 一般式 (I) で表される染料が、下記一般式 (II) で表される染料であることを特徴とする請求の範囲第10項に記載のインクジェット記録用インク。

一般式 (II)



上記一般式 (II) 中；

$X_{11} \sim X_{14}$ 、 $Y_{11} \sim Y_{18}$ 、 M は、それぞれ一般式 (I) 中の $X_1 \sim X_4$ 、 $Y_1 \sim Y_4$ 、 M と同義である。

$a_{11} \sim a_{14}$ は、それぞれ独立に、1または2の整数である。

12. 請求の範囲第1～11項に記載のインクジェット記録用インクを用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

13. 支持体上に白色無機顔料粒子を含有する受像層を有する受像材料にインク滴を記録信号に応じて吐出させ、受像材料上に画像を記録するインクジェット記録方法であって、

該インク滴が、請求の範囲第1～11項に記載のインクジェット記録用インクからなることを特徴とするインクジェット記録方法。

14. 請求の範囲第1～11項に記載のインクジェット記録用インクの製造方法において、少なくとも音波振動を加える工程を有することを特徴とするインクジェット記録用インクの製造方法。

15. 請求の範囲第1～11項に記載のインクジェット記録用インクの製造方法において、インクジェット記録用インクを調液の後、有効径が $1\mu\text{m}$ 以下のフィルターを用いて濾過し、脱泡の後使用することを特徴とする請求の範囲第14項に記載のインクジェット記録用インクの製造方法。

図 1

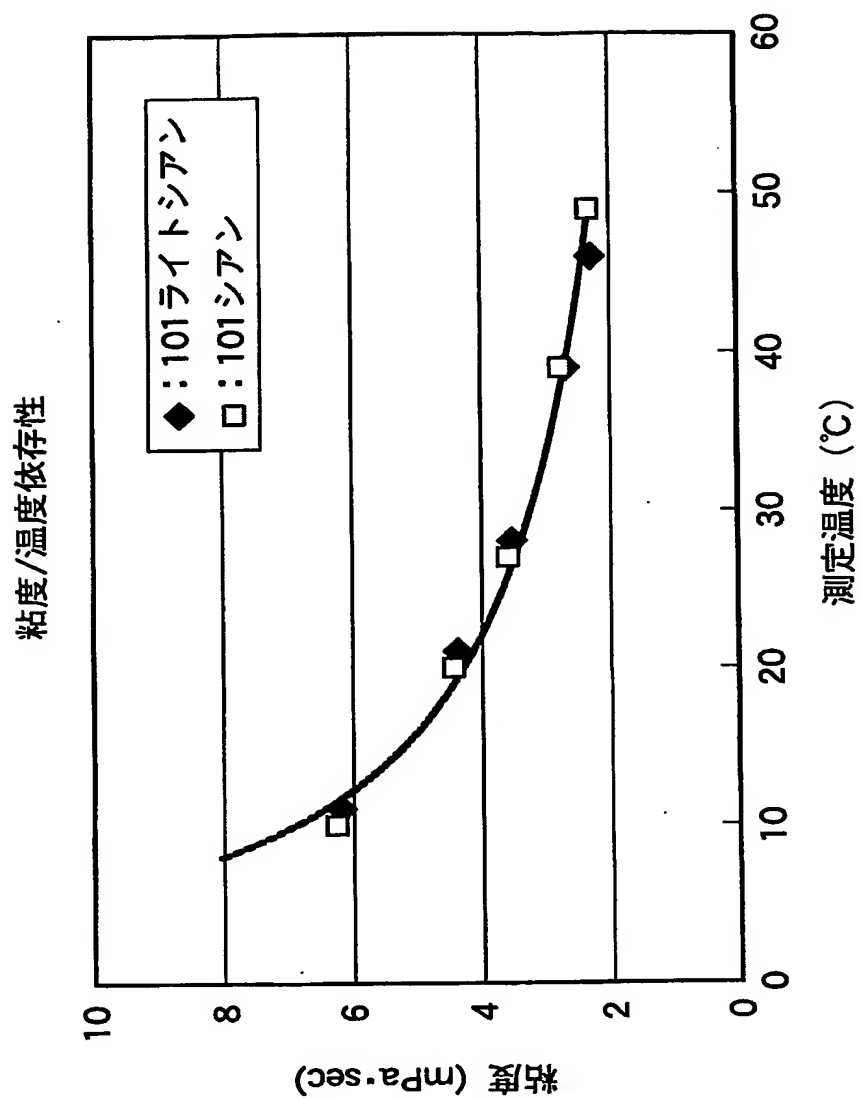
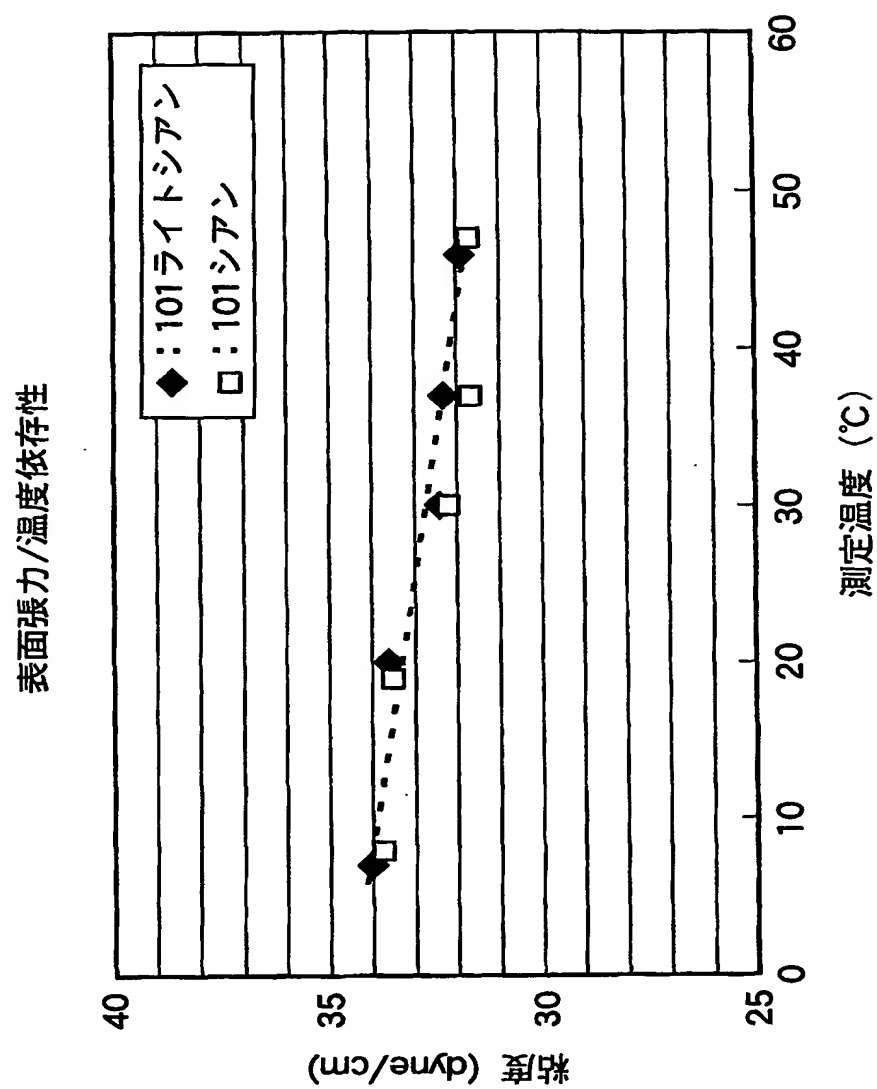


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/00603

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09D11/00, B41M5/00, B41J2/01

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09D11/00-11/20, B41M5/00, B41J2/01-2/21

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN), WPI (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3287470 A (J.R. Geigy), 22 November, 1966 (22.11.66), Claims; examples & GB 989459 A	1-15
A	US 5704969 A (SEIKO EPSON CO.), 06 January, 1998 (06.01.98), Claims; examples & WO 95/29208 A1	1-15
A	JP 2000-239584 A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 05 September, 2000 (05.09.00), Claims; examples (Family: none)	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 March, 2003 (06.03.03)

Date of mailing of the international search report
25 March, 2003 (25.03.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

[Concerning the subject of this search of claims 1-15]

As "a phthalocyanine dye the oxidation potential of which is nobler than 1.0", only a phthalocyanine dye in which a specific sulfo group is bonded to the β position is specifically supported by the description. The other phthalocyanine dyes the oxidation potential is nobler than 1.0 are not specifically disclosed in the description and not supported at all.

Therefore, the ink for ink-jet recording not using a phthalocyanine dye in which a specific sulfo group or the like is bonded to the β position is not fully supported by the description, and therefore no meaningful international search cannot be made.

Consequently, among the claims of this international application, only the claims defining an ink for ink-jet recording using a phthalocyanine dye in which a specific sulfo group or the like (a group in which a carbon or nitrogen atom is bonded to a sulfo group and an alkylene or a carbon ring is bonded to the atom) are searched.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09D11/00, B41M5/00, B41J2/01

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09D11/00-11/20, B41M5/00, B41J2/01-2/21

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)
 REGISTRY (STN)
 WPI (DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 3287470 A (J. R. Geigy) 1966. 1 1. 22, Claims, Examples & GB 9894 59 A	1-15
A	US 5704969 A (SEIKO EPSON CO.) 1 998. 01. 06, Claims, Examples & WO 95/29208 A1	1-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.03.03

国際調査報告の発送日

25.03.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉住 和之

4V 3133

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2000-239584 A (三井化学株式会社) 200 0.09.05, 【特許請求の範囲】, 【実施例】 (ファミリーな し)	1-15
A	J P 7-188595 A (三菱化学株式会社) 1995.0 7.25, 【特許請求の範囲】, 【実施例】 (ファミリーなし)	1-15

【請求の範囲 1 - 15 の調査対象について】

「酸化電位が 1.0 より貴であるフタロシアニン染料」として、明細書で具体的に裏付けられているのは、 β 位に特定のスルホン基が結合しているフタロシアニン染料のみであって、その他の酸化電位が 1.0 より貴であるフタロシアニン染料については、具体的な開示はなく、何ら裏付けされているものではない。

したがって、 β 位に特定のスルホン基等が結合しているフタロシアニン染料以外を用いたインクジェット記録用インクについては、明細書により十分な裏付けがされていると認めることはできず、有意義な国際調査をすることができない。

よって、上記請求の範囲のうち、 β 位に特定のスルホン基等（スルホン基に炭素又は窒素原子が結合し、その原子にアルキレン又は炭素環が結合している基）が結合しているフタロシアニン染料を用いたインクジェット記録用インクのみを調査対象とした。